

Sarrera

Saio honetan, beirazko boteila bat likido garden batekin erdi beteta agitatzean likidoak, urdin kolorea hartzen duela ikusiko dugu. Boteila erreposoan uzten dugunean likidoa gardendu egiten da eta berriro irabiatuz gero urdin kolorea berriz agertzen da; prozesua errepikorra da.

Tapoiak ez du inolako substantziarik izkutatuta. Irabiatzean, agitazioa termikoa dela eta, temperatura igotzen dela suposa daiteke baina boteila berotuz gero ez da kolore aldaketarik gertatuko. Boteilan ez daude likido nahastezin bi batera ipinita.

Beraz boteilan dagoen oxigenoak erreakzioan parte hartzen du. Saioa errepikatzean antzeman dezakegu ezen hasierako abiadura, kolore urdinaren agerpena, batbatekoa ez bada ere oso azkarra dela, segundu apur batzuetan gertatzen dena; oster, kolore urdinaren desagertzea, saio batetik bestera aldakorra dena, 20ren bat segunduko prozesuak dira (guk erabilitako baldintza esperimentaletan). Desagertzeko denbora honek agitazioarekin zer ikusirik duela antzeman daiteke zeren, zenbat eta agitazioa apur bat bortitz eta luzeagoa izan kolorearen desagertzea (gardendu izatera) gero eta denbora gehiago eskatzen baitu. Hori bai, agitazioa puntu bateraino eraman eta geroko agitazioak ez dauka eraginik, hau da, badirudi agitazioaren maila egokia lortu eta gero kolore desagertzeko denbora beti berdintsua dela saio batetik bestera.

Gertaera guzti hauek azaldu ahal izateko kontuan hartu behar dugu ezen glukosa karbohidrato erreduktore bat dela eta inguru basikoa jarri dugula zeinean metilen urdina indikatzailea bere egoera erreduzitan egongo dela, gardena dena. Erdi betetako boteila agitatzean, airean dagoen oxigenoa uretan disolbatuko da eta disolbaturiko oxigeno honek metilen urdina indikatzailea era oxidatuan jarriko du zeinak kolore urdina duen.

Gas baten presio partziala eta disolbatzen den kantitatea edo solugarritasuna proportzionala dira, Henry-ren konstanteak adierazten duenez:

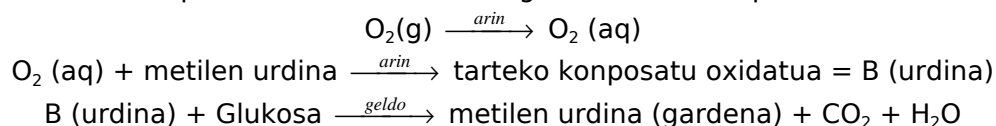
$$[O_2] = H \cdot P_{O_2} \quad H = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{atm}^{-1} (298 \text{ K})$$

Datu hau erabiliz jakin daiteke ezen ur litro batean ohiko presio atmosferikoan disolba daitekeen oxigeno kantitate maximoa ggb 8 mg O_2 dela.

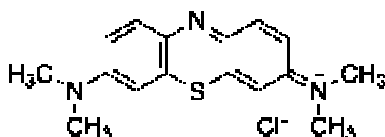
Ohiko presio atmosferikoa erabili baino, oxigeno puruarena erabiltzen denean, oxigenoaren presio partziala 1 atm izango da, ohikoarekin aldentuta bost bider altuagoa dena eta beraz uretan disolbatuta dagoen oxigenoaren kantitatea altuagoa izango da.

Metilen urdina egoera oxidatuan (kolore urdina) erreakzionatuko du glukosarekin eta erreakzioaren ondorioz glukosa, CO_2 eta H_2O raino oxidatuko da eta metil urdina berriz bere egoera erreduzitan (gardena) geratuko da.

Erreakzioa edo prozesua hiru urratsetan gertatzen dela suposa daiteke:



Indikatzailearen egitura kimikoa



Baldintza esperimentalak:

Ur litro batean 20 g NaOH, 20 g glukosa prestaturiko disoluzio batetik, 75 mililitro jarri ditugu 150 ml-ko erlenmeyer batean eta ≈ 10 tanta metilen urdina gehitu dira

(indikazailea alkohol disoluzio batean disolbatuta %0,65 kontzentrazioan). Erlenmeyerrean $\approx 75 \text{ cm}^3$ geratu dira aireak bete dezala. Erlenmeyerra septum batez bidez ezta da eta, behar izan denean, horren bidez atmosfera geldoa (N_2 -z) edo oxidatzailea (O_2 -z) sartu egin da erlenmeyerrera.

Goiko erlenmeyerrean ipinitako kantitateak eta mol kopuruak kalkulatu ditugu. Glukosa soberan dago, eta matrazean dagoen oxigeno molekularren mol kopurua kalkula daiteke gas idealen ekuazioa erabiliz.

$$p.V = n.R.T \Rightarrow n_{\text{O}_2} = \frac{0,2\text{atm} \times 75.10^{-3}\text{L}}{0,082\text{atm.Lmol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 298\text{K}} = 6,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol O}_2$$

hauetatik disolbatuko direnak dira:

$$\begin{array}{l} 1\text{L H}_2\text{O} \text{ ----- } 0,2 \text{ atm} \times 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ M.atm}^{-1} \text{ O}_2 \\ 0,075 \text{ L H}_2\text{O} \text{ ----- } X \qquad X = 1,9 \cdot 10^{-5} \end{array}$$

Erreakzioan ipinitako indikatzailearen mol kopurua kalkulatu ahal izateko, jakin behar da ezen 20 tantak, gutxi gorabehera 1 cm^3 bolumena betetzen dutela:

$$n = \frac{0,065\text{g}}{10\text{mL}} \times 0,5\text{mL}/320\text{g mol}^{-1} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n_{\text{glukosa}} = 8 \cdot 10^{-3}$$

Ikus daitekeenez, uretan disolbatuta dauden glukosaren molak soberan daude oxigeno edo metilen urdinaren moleekin konparatuz, eta oxigenoarenak zein indikatzailearenak antzekoak direla.

$$N_{\text{glukosa}} \gg n_{\text{O}_2} \approx n_{\text{indikazaile}}$$

Hori bai, erlenmeyerreko atmosferan oxigeno purua sartzen dugunean uretan disolbatutako mol kopurua indikatzailearenak baino lau bost aldiz handiagoa izango da.

Emaitzak

Agitazioa eskuz eginda izan da eta denborak erloju batez neurtuak izan dira. Egiatzatu ahal izan dugunez, agitazioa xumea bada indikatzailea kolore urdina hartzen du handik segundu gutxira, 4-5 segundu, eta kolorea gardentzeko 6-7 segundu behar izan dira. Agitazioa apur bat intentsuagoa izan denean (bai denboraz bai ur tanta txikitsuak dantzan ipinita) eta botela erreposoan utzita, kolore urdinaren agerpena lau bost segundu igaro ostean gauzatu da, baina gardendu arte igarotako denbora aurrekoarekin konparatuta baino luzeagoa izan da, 14-15 segundu inguru. Are eta agitazioa intentsuagoa izan denean, botela erreposoan utzi eta kolore urdina desagertzeko behar izan dugun denbora 20ren bat segundu izan da eta handik aurrera agitazioa edozeina izan arren, kolore gardendu arte 20 bat segundu itxaron behar izan dugu kasu gehienetan.

Ohiko atmosfera (%80 N_2 -z eta %20 O_2 -z osatuta dagoena) ordezkatu egin dugu %100 N_2 -z osatutakoa, nitrogenoz betetako puxika baten bidez. Kasu honetan nahiz eta agitazioa bortitza eta luzea izan, ez da kolore aldaketarik sumatu, hau da, indikatzaileak ez du era oxidatutako kolore urdina hartu, nitrogeno molekularra gas geldoa baita.

Erlenmeyerreko atmosferan %100 oxigenoa sartzen dugunean aldaketa batzuk antzeman dira; alde batetik, agitazioa xumearekin indikatzaileak kolore urdina hartu duela, apur bat intentsuagoa izan dena. Ia agitatu gabe aire/likido interfasean kolore aldaketa xumea antzeman izan dugu ere. Bestetik, agitatu ostean kolore urdinak denbora luzeagoa iraundu du, gure neurketen arabera gardentzeko denbora hirukoiztu egin da. Emaitza hauxe ez zaigu lar harritu, hain zuzen ere atmosferan dagoen oxigeno kantitatea, eta beraz uretan disolbatzen den kantitatea, laukoztu egin baita oxigeno purua sartzean.

Azalpena

Hasteko esan behar dugu erlenmeyerren agitazioari esker bere atmosferan dagoen oxigeno atmosferikoa uretan disolbatuko dela errezago, arinagoa ere. Pentsatu behar dugu botela agitatu gabe dagoenean disoluzioa eta atmosferaren arteko uraren gainazala ezartzen dela eta oxigeno atmosferikoa ur barnean sartzeko gainazalean zehar sartu behar dela. Azalera hau handitu nahi dugunean, hots, ur eta oxigeno atmosferikoaren arteko gainazalera handitu nahi denean, ur likido (disoluzioa) agitazioa dela medio ur tanta txiki eta ugaritan banatuko da beraz oxigenoak uretan sartu ahal izateko gainazal gehiago eskuragarria izango du.

Ezin dugu ahaztu uretan disolbatzen den oxigenoaren kantitatea mugatua dagoela, eta disoluzioak, behin oxigenoz saturatuta, nahiz eta gehiago agitatu ez du oxigeno gehiagorik disolbatuko.

Gertatzen den erreakzioa, glukosaren oxidazioa, metilen urdinez katalizaturik dago. Metilen urdina inguru basikoan gardena da eta botela irabiatzean oxigenoa disolbatuko da zeinak, metilen urdinaren oxidazioaz tarteko konposatua eratuko duen, kolore urdina emanez. Tarteko konposatu honek glukosarekin erreakzionatuko du eta azukrearen oxidazioa gertatuko da, CO₂ eta H₂O askatzen direlarik eta halaber katalizatzailea (metilen urdina) berriz birsortzen da (gardena dena). Irabiatuz gero berriz prozesua martxan jartzen da.

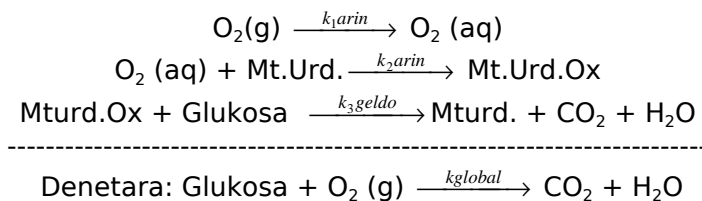
Disolbaturiko oxigeno molekular honek metilen urdina oxidatzen du eta tarteko konposatu oxidatua bilakatuko da, tarteko konposatu hauxe izanez glukosaren erreketan parte hartzen duena. Glukosarekin erreakzionatuz tarteko konposatu hau deskonposatzen da metilen urdina berriz lortzen delarik eta oxigenoa erabilia izan da glukosaren oxidaketan. Birsortutako metilen urdin hau gai da berriz kolore urdina emateko baldin oxigeno akuosoa soberan balego, eta glukosa gehiago oxidatuko luke behin eta berriro oxigenoa agortu arte.

Ikus daitekeenez indikatzailea da mugatzailea. Oxigeno akuosoa, metilen urdinak dituen molak oxidatuko ditu eta ondorioz kolore urdina agertuko zaigu beti intentsitate berdintsuarekin, hain zuzen ere oxigenoak (nahiz asko agitatu edo gutxi) uretan disolbatuko baita disoluzioa asetu arte eta saturatuta dagoenean oxigenoa soberan dago. Metilen urdinak duen kontzentrazioa egoera oxidatuan saio batetik bestera beti antzekoa izango da eta horregatik kolore gardentzeko saio gehienetan 20 segundu itxaron behar izaten dugu.

Baldin atmosferan oxigeno purua sartzten badugu, ohiko presio atmosferikoan dagoena baino 4-5 bider kontzentratuagoa egongo da eta beraz soberan egongo den oxigenoaren kontzentrazioa 4-5 bider altuagoa izango da, berriz presio atmosferikoarekin konparatuz, noski. Horregatik metilen urdina oxidatzen dena eta glukosarekin erreakzionatzen duenean, berriz birsortzen denez, bost bider denbora gehiago behar izango du.

Boteila urdina: Erreakziobidea

Boteila urdina deituriko esperimentuan zer gertatzen den argitzeko ondoko erreakziobidea proposatu izan da:



Erreakzio global honen abiadura zera da:

$$V = k_{\text{global}} [\text{glukosa}] \cdot P_{\text{O}_2(\text{g})}$$

Erreakzioan ipinitako mol kopuruak (kontzentrazioak) kontutan hartuz zera dakigu:

$$[\text{Glukosa}]_0 \gg [\text{O}_2(\text{aq})]_0$$

Beraz, glukosaren mol kopurua edozein unetan zera da.

$$N_{\text{glukosa}} - n_{\text{O}_2} \approx N_{\text{glukosa}}$$

Honen arabera, glukosaren kontzentrazioa denboran zehar konstantetzat jo daiteke; beraz, glukosa uretan oxidatuko da, disolbaturik dauden oxigenoaren molak agortu arte. Behin uretango oxigenoa agortu eta gero erreakzioa gardenduko da; eta holan jarraituko da baldin disoluzioa ez badugu agitatzen. Agitazioaren kausaz berriz oxigenoa disolbatuko da zeina metil urdina oxidatuko duen (kolore urdina)...errepikorra.

$$V = k' P_{\text{O}_2} \text{ non } k' = k_{\text{global}} [\text{glukosa}]$$

$$\text{eta } P_{\text{O}_2} = k_{\text{te}} \text{ dela pentsatuta}$$

$$V = k_{\text{te}}$$

Zinetikoki esan ahal duguna zera da, 20 segundutan 1,9.10⁻⁵ mol oxigeno desagertu direla 75 cm³-ko disoluzioan. Beraz litroko izango dira: 1,9.10⁻⁵ / 0,075 L = 2,53.10⁻⁴ M eta hau izango da bere abiadura:

$$V = 2,53 \cdot 10^{-4} \text{ M} / 20\text{s} = 1,27 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

Honek esan nahi duena zera da, segunduko eta litroko $1,27 \cdot 10^{-5}$ mol glukosa oxidatzen direla gure baldintza esperimentalekin. Kantitate honek, orduko 8 gramo glukosa gutxi gorabehera oxidatzen direla adierazten du.

Baldin gure saioan erabilitako kontzentrazioak hauek badira:

$$[\text{glukosa}] = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / 0,075 \text{ L} = 0,11 \text{ M}$$

$$[\text{O}_2(\text{aq})] = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ M atm}^{-1} \times 0,2 \text{ atm} = 2,56 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Abiadur konstantea zera izango da:

$$k = \frac{v}{[\text{glukosa}] \cdot [\text{O}_2]} = \frac{1,27 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}}{0,11 \text{ M} \times 2,56 \cdot 10^{-4} \text{ M}} = 0,45 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Abiadur konstante hau erreazioaren abiadura izango litzateke baldin glukosa eta oxigenoaren kontzentrazioak uretan 1 M izango balira. Holan balira segundu batean ≈ 80 gramo glukosa desagertuko zirateke.

Azpitagarria da baita ere gure sukaldeetan glukosa (solidoa) eta oxigenoa batera ditugula eta ez dugu antzematen glukosa oxidatzen denik. Prozesua zinetikoki mintzatuz oso geldoa baita, fase heterogeneoan gertatzen den oxidazioaren abiadura konstantea oso txiki txikia baita. Baina gure botaila urdinean, oxidazioa fase homegeneoan gertatu dela eta metilen urdinak katalizatua izan dela kontuan hartuz erreazioa askoz bizkorragoa dela ondorioztatzen dugu. Hala eta guztiz ere, talken teoriak aurrezaten duen abiadura maximo teorikotik, (talka guztiak eraginkorrak balira $E_a = 0 \Rightarrow k = A$ (maiztasun faktorea)) oso urrun ere.

Oxigeno purua sartzen dugunean, disolbaturiko oxigenoaren kontzentrazioa lau aldiz handitzen da oxigeno atmosferikoarekin konparatuta. Oxigeno mol guzti hauek ($4 \times 1,9 \cdot 10^{-5}$) gai izango dira metilen urdinaren molak ($1 \cdot 10^{-5}$) oxidatzeko eta uretan geratuko dira disolbaturik soberan. Metilen urdina oxidatua glukosarekin erreazioan eta gero bere egoera erreduzitan geratuko da uretan, eta bertan dagoen oxigeno soberarekin oxidatuko da behin eta berriro oxigeno akuosoa agortu arte. Gutxi gorabehera minutu bat izan dena.

Horregatik esaten dugu metil urdina erreazio honen katalizatzailea dela eta halaber mugatzailea. Horrez gain, nahiz eta oxigenoaren kontzentrazioa zenbat eta altuagoa izan erreazioaren abiadura gero eta azkarragoa izan beharko zela pentsatzea (beraz gardentzeko denbora gutxiago), paradoxikoa dirudi ezen gure kasuan presio altuagoetan denbora gehiago itxaron behar izan dugula; eta hori bakarrik azaldu ahal da baldin onartzen badugu metilen urdina oxidatua erreazioan ostantan bere egoera erreduzitura pasatzen dela zeina berriz oxidatuko den. Normala da oxigeno kontzentratuagoan denbora gehiago itxaron behar izatea.

Erreakziobidearen ikuspuntua

Urrats geldoan:

$$V = k_3 [\text{MtUrdOx}] \cdot [\text{Glukosa}]$$

Metilen urdinak era oxidatuan duen kontzentrazioa ezezaguna denez, tarteko konposatuaren egoera geldikorren hipotesia erabili behar dugu:

$$-d[\text{MtUrdOx}]/dt = 0 = k_3 [\text{MtUrdOx}] \cdot [\text{Glukosa}] - k_2 [\text{O}_2(\text{aq})] \cdot [\text{MtUrd}]$$

$$[\text{MtUrdOx}] = k_2 [\text{O}_2(\text{aq})] \cdot [\text{MtUrd}] / k_3 [\text{Glukosa}] \text{ eta hau ordezkatzuz:}$$

$$V = k_3 \cdot k_2 [\text{O}_2(\text{aq})] \cdot [\text{MtUrd}] \cdot [\text{Glukosa}] / k_3 [\text{Glukosa}] = k_2 [\text{O}_2(\text{aq})] \cdot [\text{MtUrd}]$$

Metilen urdina erreazio honen katalizatzailetzat jo dezakegu, erreazio globalean parte hartzen ez duelako eta behin eta berriro berreskuratzen delako. Beraz, bere kontzentrazioa konstantetzat jo dezakegu:

$$V = k'_2 [\text{O}_2(\text{aq})] \quad \text{non } k'_2 = k_2 [\text{MtUrd}] = \text{konstante}$$

Erreakzio honetan presio atmosferikoaren pean gauzatzen denean, esperimentu batetik bestera disolbaturiko oxigenoaren kontzentrazioa $\text{O}_2(\text{aq})$ beti berdina izango da (baldin disoluzioa agitazioari esker oxigenoan saturatuta badago) eta, beraz, erreazioaren abiadura konstantea izango da:

$$V = k'_2 \cdot k_{te} = k_{te}$$

Erreakziobide honek, beraz, goiko gertaera guztiak azaltzen ditu.

Ikasle batek, logika erabiliz, aipatu egin zuen ezen disolbaturiko oxigenoa erreazioan kontsumitzen bada, eta berriz agitazioa dela medio disolbatu ta berriro erreazioan, honek adierazi nahi duena zera da, erlenmeyerreko atmosferan dagoen oxigenoa gero eta gutxiago izango zela eta sistema guztiz itxia izango balitz, guztiz zeharkezina, (ez balitz oxigenoa erlenmeyerrera berriz sartuko) iritsiko zela une bat noiz

erlenmeyerrean dagoen oxigeno atmosferikoa agortuko zela eta erreakzioa ez zela antzemango. Are gehiago, atmosferan dagoen oxigenoaren kantitatea disolbatuta dagoena baino ≈ 30 aldiz gehiago denez, sistema guztiz ondo tapatuta balego erlenmeyarra 30 aldiz agitatu eta erreakzioa gertatu ostean bertan behera geratuko litzatekeela.

Ezin dugu aipatu gabe utzi ezen agitatu gabe erreakzioa likido eta gasaren arteko interfasean gertatuko dela, 2-2,5 cm-ko erradio duen zirkulo batean, eta oxigeno atmosferikoaren difusioa geldoa dela. Interfasea hau, gas/likido artekoa, asko handituko da baldin agitazio indartsu baten ondorioz uraren gainazalaren tentsioa apurtu egiten bada eta ur tanta txiki asko eta asko lortzen badira.

Bibliografia:

Introducción a la experimentación en cinética química. J. Morales et.al. Universidad de la Laguna. 1991

<http://video.google.es/videoplay?docid=-7768666709203633408&q=experimento+botella+azul&ei=0mdGSLTHFoTO2AKuhKXBDA&hl=es>