

10. gyakorlat

Ionok között lejátszódó reakciók kinetikai vizsgálata

Elméleti alap: Atkins: Fizikai Kémia I. és III., 10.2 és 28.4–28.6 fejezetek (249–252. és 850–862. oldal)

10.1 Bevezetés

Az ionok között lejátszódó reakciók sebességi állandója adott oldószerben és állandó hőmérsékleten függvénye a reakcióelegyhez adagolt — az adott kémiai reakcióra nézve közömbös — só koncentrációjának is. A jelenség kvantitatív leírását a Debye-Hückel-féle határtörvény felhasználásával Brønsted és Bjerrum adta meg.

Az ionok között lejátszódó reakciókra érvényes a

$$\lg k = \lg k_0 + 2A z_A z_B \sqrt{I} \quad (10.1)$$

összefüggés, ahol A különböző anyagi állandókból adódó konstans, z_A , z_B az átmeneti komplexet alkotó ionok töltésszáma, I az oldat ionerőssége, k_0 a reakciósebességi állandó az $I=0$ M határesetben.

A reakcióelegy ionerősségét a reakcióra nézve semleges só adagolásával változtathatjuk. Híg vizes oldatokban az ionerősség az oldatok moláris koncentrációjának ismeretében számítható az $I = \frac{1}{2} \sum (c_i z_i^2)$ összefüggéssel (c_i az ionok molaritása

M-ben kifejezve). Az A állandó értéke $\frac{2621,4}{T^{3/2}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{K}^3 \text{dm}^3} \right)^{-1/2}$.

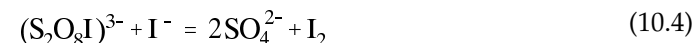
A (10.1) egyenletből látható, hogy azonos töltésű ionok közötti reakciók esetében az ionerősség növelésével $\lg k$ nő, míg ellentétes töltésű ionok közötti reakció esetében csökken. Az első esetben pozitív, a másodikban pedig negatív kinetikus sóhatásról beszélünk.

10.1.1 A peroxo-diszulfát- és a jodidionok reakciója

A reakció sztöchiometriai ionegyenlete:



alapján a folyamat kinetikusan harmadrendű lenne, ha egy elemi lépésben játszódna le. Mivel az így számított sebességi állandók egy mérési sorozaton belül egy irányban változnak, ezért feltételezték, hogy a (10.2) reakció két lépésben játszódik le:



Megállapították, hogy a (10.3) egyenlettel megadott reakciólépés a sebességmeghatározó. A fentiek alapján a (10.2) egyenlettel leírt folyamat sebességi egyenlete:

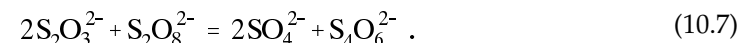
$$r = -\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^{\beta_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}} [\text{I}^-]^{\beta_{\text{I}^-}}, \quad (10.5)$$

ahol $\beta_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}$ és β_{I^-} az $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -ra és a I^- -ra vonatkozó részrendek. Ha a kiindulási elegyben adott mennyiségű $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ is van, a keletkező jód gyorsan elreagál a



folyamatban.

Amíg a jelenlévő tioszulfát nem fogy el, a rendszerben jód nincs jelen, és a (10.6) egyenlettel leírt reakció miatt a $[\text{I}^-]$ nem változik. Ha a rendszerben keményítő is van, a jódkeményítő kék színe a tioszulfát elfogyása után azonnal megjelenik. Töményebb oldatokban lejátszódik a tioszulfát és a peroxo-diszulfátion reakciója is:



A (10.7) folyamat a gyakorlat során használt koncentrációkban elhanyagolható.

10.2 A gyakorlat kivitelezése

10.2.1 A jodid- és a peroxo-diszulfátionok koncentrációjának hatása a reakciósebességre

Készítsük el az alábbi törzsoldatokat, amennyiben nem állnak rendelkezésre:

25 cm ³ 0,10 M KI;	25 cm ³ 0,125 M (NH ₄) ₂ SO ₄ ;
25 cm ³ 0,10 M KNO ₃ ;	25 cm ³ 0,2%-os keményítő;
25 cm ³ 0,125 M (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ ;	100 cm ³ 0,01 M Na ₂ S ₂ O ₃ .

- A számított sebességek logaritmusát ábrázoljuk a $[I^-]_0$, illetve a $[S_2O_8^{2-}]_0$ logaritmusának függvényében. Az első esetben a peroxo-diszulfát-, a másodikban pedig a jodidkoncentráció állandó. Az ábrák alapján grafikusán, valamint egyenes illesztésével határozzuk meg az egyenesek meredekségét és tengelymetszetét (a hibákkal együtt).
- Az előzőekben meghatározott meredekségekből adjuk meg a reakció jodid-, illetve peroxo-diszulfátionokra vonatkozó részrendjeit ($\beta_{S_2O_8^{2-}}$ és β_{I^-}).

10.2.5 A reakciósebesség függése az ionerősségtől

- A kezdeti reaktáns koncentrációk, reakciósebességek, és az előzőleg meghatározott részrendek ismeretében számítjuk a sebességi együtthatókat és az egyes oldatok ionerősségét. A számított adatok felhasználásával a következő táblázatot készítjük el:

Sorszám	$\Delta t/s$	I/M	$\sqrt{I/M}$	$k/(M^{-1}s^{-1})$	$\lg(k/(M^{-1}s^{-1}))$

Az ionerősség számításánál az oldatban jelenlévő valamennyi nem elhanyagolható koncentrációjú iont vegyük figyelembe!

- Ábrázoljuk $\lg k$ -t a $I^{1/2}$ függvényében. Határozzuk meg grafikusán illetve illesztéssel az egyenes meredekségét és tengelymetszetét (a hibákkal együtt).
- Határozzuk meg $\lg [k_0/(M^{-1}s^{-1})]$ és $k_0/(M^{-1}s^{-1})$ értékeket.
- Értelmezzük a meredekségre kapott értéket az A elméleti és kísérletileg meghatározott értékeinek összehasonlításával.

Kiskérdések:

- Az ionok közötti reakciók sebességi együtthatója hogyan függ az ionerősségtől?
- Mivel egyenlő definíció szerint az ionerősség?
- Mi a peroxo-diszulfát- és a jodidion reakciójának két lépése és melyik lépés a sebességhatározó?
- Hogyan számítja ki a közelítő reakciósebességet feladatában? Min alapszik ez a formula?
- A sebességi együtthatót milyen formulával számítja ki az ionerősségfüggés tanulmányozásakor?
- Milyen ábrákat kell készítenie gyakorlatának elvégzése után és mit határoz meg az ábrákból?
- Miért ad a rendszeréhez nátrium-tioszulfát oldatot is?
- Következő reakcióelegyet állította össze:
 10 cm³ 0,1 M KI-oldat,
 10 cm³ 0,001 M Na₂S₂O₃-oldat,
 1 cm³ 0,4 M KNO₃-oldat,
 5 cm³ keményítő oldat,
 20 cm³ 0,01 M K₂S₂O₈-oldat és
 54 cm³ desztillált víz.
 630 másodperc múlva az oldat megkékült. Számítsa ki a reakciósebességet!
- Számítsuk ki a 8. pontnál szereplő értékek felhasználásával az oldat ionerősségét!