

A REAKCIÓKINETIKA ALAPJAI

Egy kémiai reakció sztöchiometriai egyenletének általános alakja a következő formában adható meg

$$\sum_{i=1}^k \nu_i A_i = 0 \quad , \quad (1)$$

ahol A_i a reakcióban résztvevő i -edik részecske, ν_i pedig az i -edik részecske sztöchiometriai együtthatója. A ν_i egész szám, értéke negatív, ha reaktánsokról, pozitív ha termékekről van szó.

A fenti egyenlettel jellemzett sztöchiometriájú reakció sebességét (r) az alábbiak szerint definiáljuk

$$r = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt} \quad , \quad (2)$$

ahol a $d[A_i]/dt$ hányados az i -edik anyagfajta koncentrációjának időbeli változása. Vegyük észre azt is, hogy a reakciósebesség mindig pozitív szám, hiszen ha A_i reaktáns, akkor annak koncentrációja idővel csökken, tehát a $d[A_i]/dt$ hányados előjele negatív éppúgy, mint a ν_i sztöchiometriai együtthatóé, ha pedig A_i termék, akkor ennek koncentrációja idővel növekszik, tehát a $d[A_i]/dt$ hányados előjele pozitív csakúgy, mint a ν_i sztöchiometriai együtthatóé.

Tapasztalat szerint az előzőekben definiált reakciósebesség arányos bizonyos anyagfajták megfelelő hatványon vett koncentrációival. Bizonyos anyagfajtákon általában a reaktánsokat értjük, ám előfordul olyan eset is – igaz jóval ritkábban –, hogy a reakciósebesség a termékek vagy egyéb a sztöchiometriai egyenletben nem szereplő anyag megfelelő hatványon vett koncentrációjától is függ. Általánosan a tapasztalati sebességi egyenletet a következőképpen fogalmazhatjuk meg:

$$r = k \prod_{j=1}^m [A_j]^{\beta_j} \quad , \quad (3)$$

ahol $[A_j]$ a j -edik anyagfajta adott időpillanatbeli koncentrációja, β_j a j -edik anyagfajta részrendje, k pedig az ún. sebességi együttható. A tapasztalati sebességi egyenletben szereplő részrendek összegét ($\sum_{j=1}^m \beta_j$) pedig az adott reakció bruttó rendjének nevezzük. A sebességi együttható értéke azonos kísérleti körülmények között (állandó hőmérséklet, ionerősség stb.) állandó, mértékegysége pedig a reakció bruttó rendjétől függ. Például, ha a reakció bruttó rendje 1 – elsőrendű reakció –, akkor k mértékegysége s^{-1} ; ha a reakció bruttó rendje 2 – másodrendű reakció –, akkor k mértékegysége $dm^3 mol^{-1} s^{-1}$ és így tovább. Ahhoz tehát, hogy tisztában legyünk a reakció időbeli lejátszódásával, a mérések sorozatán a sebességi együttható és a részrendek meghatározása a feladat.

A sebességi együttható hőmérsékletfüggését az ún. Arrhenius-egyenlet írja le:

$$k = A e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad , \quad (4)$$

ahol E_A a reakció Arrhenius-féle aktiválási energiája, R az egyetememes gázállandó, T a termodinamikai hőmérséklet, A pedig a preexponenciális tényező. Összevetve az Arrhenius-összefüggést a tapasztalati sebességi egyenlettel kapjuk, hogy

$$r = A e^{-\frac{E_A}{RT}} \prod_{j=1}^m [A_j]^{\beta_j} \quad . \quad (5)$$

Ha a reakciósebesség definícióját az i -edik részecskére alkalmazzuk ((2) egyenlet), a differenciálhányadost a differenciahányadossal közelítjük, azaz

$$r \approx \frac{1}{\nu_i} \frac{\Delta[A_i]}{\Delta t} \quad , \quad (6)$$

majd az (5) egyenletbe helyettesítés után mindkét oldal természetes alapú logaritmusát vesszük, kisebb átrendezéssel az alábbi egyenlethez jutunk:

$$\ln \frac{1}{\Delta t} = C - \frac{E_A}{RT} = C - \frac{E_A}{R} T^{-1}, \quad (7)$$

ahol

$$C = \ln A + \sum_{j=1}^m \beta_j \ln[A_j] - \ln \frac{\Delta[A_i]}{v_i} \quad (8)$$

Látható, ha a reakció során a reaktánsok koncentrációit állandó értéken tartjuk, s minden hőmérsékleten pontosan ugyanakkora konverzióig követjük a reakciót, akkor C értéke állandó. Így tehát $\ln(1/\Delta t)$ -t ábrázolva a termodinamikai hőmérséklet reciprokának (T^{-1}) függvényében a kapott egyenes meredekségéből az aktiválási energia számítható, az egyenes tengelymetszete pedig C -t szolgáltatja.

KÁLIUM-JODID OXIDÁCIÓJA KÁLIUM-PEROXO-DISZULFÁTTAL (10A)

Bevezetés

A gyakorlat során a jodid–peroxo-diszulfát reakciót vizsgáljuk, amelyet a következő sztöchiometriai egyenlet jellemez:

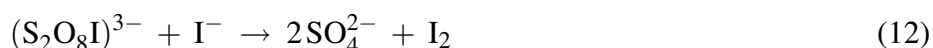


A reakció folyamán keletkező jód a jodidionokkal gyors egyensúlyban trijodidionokat képez az



egyenlet szerint, ami ha keményítő is jelen van, akkor intenzív kék színt szolgáltat az oldatnak a keményítő–trijodid komplex képződése miatt.

Az oxidáció azonban nem a sztöchiometriai egyenlet szerint – azaz a három anion egyidejű ütközésével – megy végbe, mivel az egyidejű hármas ütközés bekövetkezésének valószínűsége igen csekély. Ehelyett a reakció két lépésben valósul meg: az első lépésben egy összetett anion képződik a peroxo-diszulfát- és a jodidionból, ami újabb jodidionnal ütközve már gyorsan átalakul a termékekké.



A jodid–peroxo-diszulfát reakció önmagában még nem órareakció, hiszen a reakció során a jód folyamatosan keletkezik, amit az oldat színének fokozatos mélyülése is jelezne. Órareakcióvá a rendszer úgy tehető, hogy kis mennyiségű tioszulfátiont adunk a rendszerhez, így a keletkező jód pillanatszerűen az



reakció szerint elreagál a tioszulfátionnal, megakadályozva azt, hogy a kék szín megjelenjen. A tioszulfátion elfogyása után a kék szín szinte pillanatszerűen jelenik meg. Ha egymás után pontosan ugyanazokat a kísérleti körülményeket állítjuk be az oldat színe – kísérleti hibán belül – mindig ugyanabban az időpillanatban fog megkékülni – némi túlzással élve órát lehetne kalibrálni a folyamatra – ezért szokás az ilyen típusú reakciókat órareakcióknak nevezni.

Korábbi megfontolásainkat alkalmazzuk a jodid–peroxo-diszulfát reakcióra úgy, hogy a reakció sebességét a peroxo-diszulfátion fogyására írjuk fel és a differenciálhányadost közelítjük a differenciahányados segítségével:

$$r = \frac{1}{v_{S_2O_8^{2-}}} \frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} \approx -\frac{\Delta[S_2O_8^{2-}]}{\Delta t} = k[S_2O_8^{2-}]^{\beta_{S_2O_8^{2-}}} [I^-]^{\beta_{I^-}} \quad (14)$$

Látható, hogyha mérjük a reakció elindításától a megkékülésig tartó időt (Δt), valamint figyelembe vesszük azt, hogy a jód színének megjelenéséig eltelt idő alatti peroxo-diszulfát koncentrációfogyás a kiindulási tioszulfát koncentrációból

$$-\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0/2 \quad (15)$$

számítható, akkor a kezdeti reakciósebességet (r_0) könnyen számíthatjuk:

$$r_0 = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0}{2\Delta t} \quad (16)$$

A Δt idő alatt bekövetkező peroxo-diszulfát koncentrációváltozás és a kiindulási tioszulfát koncentráció közötti összefüggés a sztöchiometriai egyenletekből adódik.

A sebességi egyenletet logaritmizálva a következő összefüggést kapjuk:

$$\lg r = \lg k + \beta_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} \lg[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] + \beta_{\text{I}^-} \lg[\text{I}^-] \quad (17)$$

Ha figyelembe vesszük azt is, hogy a reakcióelegyhez hozzáadott tioszulfát koncentrációja a reaktánsokhoz képest kicsiny, akkor az azt jelenti, hogy a jodid-peroxo-diszulfát reakció viszonylag kis konverzió elérése után, a kezdeti szakaszon eléri azt az állapotot, amikor a tioszulfát elfogy, s az oldat megkékül. A mért reakciósebesség így jó közelítéssel a kezdeti reakciósebességnek felel meg, amelyre

$$\lg r_0 = \lg k + \beta_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} \lg[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 + \beta_{\text{I}^-} \lg[\text{I}^-]_0 \quad (18)$$

érvényes, ahol r_0 a kezdeti reakciósebesség, $[\text{X}]_0$ pedig a megfelelő reaktáns kiindulási koncentrációja. Ha tehát a jodidion koncentrációját állandó értéken tartjuk, s a peroxo-diszulfátionét pedig szisztematikusan változtatjuk, akkor a peroxo-diszulfát részrendje a következő összefüggés alapján meghatározható

$$\lg r_0 = \lg k' + \beta_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} \lg[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 \quad , \quad (19)$$

ha a $\lg r_0$ -t a $\lg [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ függvényében ábrázoljuk. A kapott egyenes meredeksége éppen a peroxo-diszulfát részrendjét fogja megadni, tengelymetszete pedig $\lg k'$ -t, ahol

$$\lg k' = \lg k + \beta_{\text{I}^-} \lg[\text{I}^-]_0 \quad . \quad (20)$$

Ugyanezen megfontolások alapján a jodidion részrendje is meghatározható a

$$\lg r_0 = \lg k'' + \beta_{\text{I}^-} \lg[\text{I}^-]_0 \quad (21)$$

segítségével, ha a kísérletekben a jodidion koncentrációja változik, míg a peroxo-diszulfátioné állandó marad és $\lg r_0$ -t a $\lg [\text{I}^-]_0$ függvényében ábrázoljuk. Természetesen az illetett egyenes meredeksége ebben az esetben a jodid ionok részrendjét adja meg, míg a tengelymetszet $\lg k''$ -t, ahol

$$\lg k'' = \lg k + \beta_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} \lg[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 \quad . \quad (22)$$

A részrendek meghatározása után a kiindulási koncentrációk ismeretében $\lg k$, így maga a sebességi együttható is könnyedén kiszámítható a tengelymetszetek felhasználásával.

Szükséges eszközök

100 cm³-es főzőpohár (9 db)

stopperóra

2 cm³-es hasas pipetta

50 cm³-es főzőpohár (14 db)

büretta (5 db)

spriccfleska

A gyakorlat kivitelezése

A gyakorlatot párban végezzük el. Az I. táblázatban feltüntetett római számmal jelzett sorok közül a gyakorlatvezető jelöli ki, mely mintákat kell elkészíteni. (Ha a gyakorlatvezetőnek nincs külön utasítása, elkészítjük mind a 9 mintát.) A pár egyik tagja összeméri egy főzőpohárba a megfelelő térfogatú KI, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ és KNO_3 oldatokat büretta, illetve pipetta segítségével. A táblázatban található függőleges vonal utáni oldatokat, tehát a keményítőt, a K_2SO_4 -ot és a $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -ot, a pár másik tagja egy külön főzőpohárba méri össze. Ne felejtjük el felcímkézni vagy megjelölni a főzőpoharakat! Miután az összes mintát elkészítettük, a reakciókat a következőképpen indítjuk: A pár egyik tagja az általa elkészített mintát tartalmazó főzőpohárhoz (kálium-jodid, nátrium-tioszulfát és esetenként kálium-nitrát) a pár másik tagja által készített ugyanolyan sorszámú főzőpohár tartalmát (keményítő, esetenként kálium-szulfát, kálium-peroxo-diszulfát) a lehető leggyorsabban hozzáönti, s ekkor indítja el a pár másik tagja a stopperórát és az eredménylap első táblázatának második oszlopába (összeöntés ideje) feljegyezi az összeöntés idejét. Az így kapott reakciómintát kétszer-háromszor át- és visszatöltjük ezekbe a főzőpoharakba, hogy homogenizáljuk az oldatot. A mintát tartalmazó főzőpoharat lehelyezzük egy tiszta fehér papírra, s figyeljük mikor jelenik meg a keményítő-trijodid komplex intenzív kék színe. Célszerű a fent vázolt menettel az összes mintát elindítani – nem pedig egyesével várni a megkékülést és az újabb minta indítását – azzal a különbséggel, hogy a további mintáknál figyeljük a stoppert akkor is amikor a reagáló anyagokat összeöntjük, hiszen ez az idő kerül az eredménylap első táblázatának második oszlopába (összeöntés ideje). Értelemszerűen az elsőnek elindított mintához tartozó összeöntés idejének rubrikájában 0 kell, hogy szerepeljen.

Ha az összes mintának a kékülési idejét feljegyeztük, kiszámítjuk az egyes mintákban levő $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_0$, majd a (15) egyenlet alapján a kezdeti reakciósebességet és annak tízes alapú logaritmusát. A KI és $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ kezdeti koncentrációinak ismeretében kitöltjük az eredménylap második táblázatát is.

Az 1. táblázatban megadott kilenc összetételből két ötös csoport képezhető, I-V esetében a peroxo-diszulfát koncentrációja, míg a V-IX esetében a jodid koncentrációja állandó miközben a másik reaktáns koncentrációja változik. Elkészítjük milliméterpapíron a megfelelő $\lg r - \lg [A_j]_0$ ábrákat. Az 5–5 pontra egyenest illesztve meghatározzuk az egyenesek meredekségeit és tengelymetszeteit és a (18) és (20) egyenletek alapján megadjuk az egyes komponensek részrendjét.

1. táblázat. Az oldatsorozat összetétele.

No.	A reagensek térfogata (cm^3)					
	KI	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	KNO_3	keményítő	K_2SO_4	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$
	0,05 M	0,01 M	0,05 M	0,2 %	0,05 M	0,05 M
I	2	2	6	2	0	8
II	3	2	5	2	0	8
III	4	2	4	2	0	8
IV	6	2	2	2	0	8
V	8	2	0	2	0	8
VI	8	2	0	2	6	2
VII	8	2	0	2	5	3
VIII	8	2	0	2	4	4
IX	8	2	0	2	2	6

A TIOKÉNSAV BOMLÁSÁNAK HŐMÉRSÉKLET-FÜGGÉSE (10B)

Bevezetés

A gyakorlat során a tiokénsav bomlásának aktiválási energiáját fogjuk meghatározni. A reakció sztöchiometriája az alábbi egyenlettel jellemezhető:



A reakció során elemi kén keletkezik, ami már viszonylag kis koncentrációban is kolloid formában jelenik meg az oldatban. Ez biztosítja azt, hogy a reakció kis konverzió elérése után opálösszá válik, ami szabad szemmel is könnyen követhetővé teszi a reakciót.

Szükséges eszközök

<i>100 cm³-es főzőpohár (5 db)</i>	<i>kémcső (5 db)</i>	<i>hőmérő</i>
<i>600 cm³-es főzőpohár</i>	<i>kémcsőállvány</i>	<i>spriccflaska</i>
<i>10 cm³-es hasas pipetta (2 db)</i>	<i>stopperóra</i>	

A gyakorlat kivitelezése

Tegyünk egy főzőpohárba 10 cm³ térfogatú 0,02 mol/dm³ koncentrációjú nátrium-tioszulfát-oldatot, valamint egy kémcsőbe 10 cm³ térfogatú 0,1 mol/dm³ koncentrációjú kénsavoldatot. Termosztáljuk mindkét oldatot 5 percig megfelelő hőmérsékletű vízfürdőn. Ha a gyakorlatvezető mást nem mond, érdemes a mérést kb. 20 °C-on, tehát szobahőmérséklet közelében kezdeni, mert ilyenkor nem szükséges vízfürdőn termosztálni az oldatokat (csak a hőmérsékletet kell megmérni), és könnyebben észlelhető az opálösszódás kezdete. Beleöntjük a kémcső tartalmát a tioszulfátot tartalmazó főzőpohárba, homogenizáljuk, és mérjük az opálösszódáshoz szükséges időt. Azért érdemes ezen a hőmérsékleten kezdeni, mert ha nem vagyunk biztosak benne, hogy mit kell észlelnünk és elvétjük az észlelést első alkalommal, akkor ezután gyorsan meg tudjuk ismételni a kísérletet. Ráadásul tapasztalatot szerzünk atéren, hogy mit is kell észlelnünk. A stoppert az összeöntés pillanatában indítjuk. Ne felejtjük el az opálösszódás kezdetének feljegyzése után a főzőpoharat azonnal előblíteni, mert ha a kolloid kén kiválik a pohár falára utána már nehezen tudjuk tisztára mosni az edényt! A kísérletet megismételjük további négy hőmérsékleten. Ügyeljünk arra, hogy két-két mérés között kb. 10 °C különbség legyen. Ha a gyakorlatvezető mást nem mond a kiválasztott hőmérsékletek 10, 20, 30, 40 és 50 °C körül legyenek ($\pm 2^\circ\text{C}$ eltérés minden további nélkül megengedett, de a pontos hőmérsékletet ne felejtjük el feljegyezni).

A mérési adatoknál a hőmérsékleteket átszámítjuk abszolút hőmérsékletre és annak reciprokát is leírjuk az eredménylapra. Az opálösszódási időt másodpercben fejezzük ki és vesszük a reciprokát, valamint utóbbinak a természetes alapú logaritmusát is. A (7) egyenletnek megfelelően ábrázoljuk $\ln(1/\Delta t)$ -t T^{-1} függvényében. A mérési pontokra egyenest illesztünk és az egyenes meredekségéből az aktiválási energia $-R$ -rel történő szorzással számítható.