

# A REAKCIÓKINETIKA ALAPJAI

## Cél

Egy reakcióban a reaktánsok részrendjének meghatározása a kezdeti sebességek módszerével, valamint egy reakció hőmérsékletfüggéséből az aktiválási energia meghatározása.

## Bevezetés

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,  $\nu_i$  pedig az  $i$ -edik részecske sztöchiometriai együtthatója, amely egész szám és értéke negatív, ha reaktánsokról, pozitív, ha termékekről van szó.

A fenti egyenlettel jellemzett sztöchiometriájú reakció sebessége ( $v$ ) az alábbiak szerint definiált

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

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

Tapasztalat szerint a reakciósebesség arányos bizonyos anyagfajták megfelelő hatványon vett koncentrációival. Bizonyos anyagfajták általában a reaktánsokat értjük, ám előfordul olyan eset is – 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 egyenlet a következőképpen adható meg:

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

ahol  $[A_j]$  a  $j$ -edik anyagfajta adott időpillanatbeli koncentrációja,  $\beta_j$  a  $j$ -edik anyagfajta részrendje,  $k$  pedig az ún. sebességi együttható. A tapasztalati sebességi egyenletben szereplő részrendek összege ( $\sum_{j=1}^m \beta_j$ ) pedig az adott reakció bruttó rendje. 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. A sebességi egyenletet kísérletileg kell meghatározni, mert a részrendek nem feltétlenül egyeznek meg a reakcióegyenletbeli sztöchiometriai együtthatókkal.

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 egyetemes gázállandó,  $T$  a termodinamikai hőmérséklet,  $A$  pedig a preexponenciális tényező.

# KÁLIUM-JODID OXIDÁCIÓJA KÁLIUM-PEROXO-DISZULFÁTTAL

## Elméleti háttér

A gyakorlaton az alábbi sztöchiometriai egyenlettel leírható jodid–peroxo-diszulfát reakciót vizsgáljuk:



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

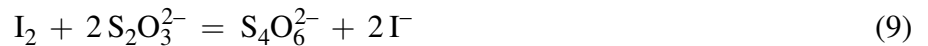


egyenlet szerint, ami, ha keményítő is jelen van, intenzív kék színt szolgáltat az oldatnak a keményítő-trijodid komplex képződése miatt.

Az oxidáció 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 jelez. Órareakcióvá a rendszer úgy tehető, hogy kis mennyiségű tioszulfátiont adunk a rendszerhez, így a keletkező jód pillanatszerűen az



reakció szerint elreagál a tioszulfátionnal, megakadályozva a kék szín megjelenését. 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.

A reakció sebessége a peroxo-diszulfátion fogyására felírva és a differenciálhányadost a differenciahányados segítségével közelítve

$$v = \frac{1}{\nu_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}} \frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} \approx -\frac{\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{\Delta t} = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^{\beta_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}} [\text{I}^-]^{\beta_{\text{I}^-}} \quad (10)$$

Látható, hogyha mérjük a reakció elindításától a megkékülésig tartó időt ( $\Delta t$ ), valamint figyelembe vesszük azt, hogy a jód színének megjelenéséig eltelt idő alatti peroxo-diszulfát koncentrációfogyás a kiindulási tioszulfát koncentrációból az (5) és a (9) egyenletek szerint

$$-\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0/2 \quad (11)$$

számítható, akkor a kezdeti reakciósebesség ( $v_0$ )

$$v_0 = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0}{2\Delta t} \quad (12)$$

A  $v = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^{\beta_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}} [\text{I}^-]^{\beta_{\text{I}^-}}$  sebességi egyenletet logaritmizálva a következő összefüggést kapjuk:

$$\lg v = \lg k + \beta_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} \lg[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] + \beta_{\text{I}^-} \lg[\text{I}^-] \quad (13)$$

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

$$\lg v_0 = \lg k + \beta_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} \lg[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 + \beta_{\text{I}^-} \lg[\text{I}^-]_0 \quad (14)$$

érvényes, ahol  $v_0$  a kezdeti reakciósebesség,  $[\text{X}]_0$  pedig a megfelelő reaktáns kiindulási koncentrációja. A jodidion koncentrációját állandó értéken tartva, s a peroxo-diszulfátionét pedig szisztematikusan változtatva, a peroxo-diszulfát részrendje a következő összefüggés alapján meghatározható

$$\lg v_0 = \lg k' + \beta_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} \lg[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 \quad , \quad (15)$$

ha a  $\lg v_0$ -t a  $\lg[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$  függvényében ábrázoljuk. A kapott egyenes meredeksége a peroxo-diszulfát részrendjét adja meg, tengelymetszete pedig  $\lg k'$ -t, ahol

$$\lg k' = \lg k + \beta_{\text{I}^-} \lg[\text{I}^-]_0 \quad . \quad (16)$$

Ugyanezen megfontolások alapján a jodidion részrendje is meghatározható a

$$\lg v_0 = \lg k'' + \beta_{\text{I}^-} \lg[\text{I}^-]_0 \quad (17)$$

segítségével, ha a kísérletekben a jodidion koncentrációja változik, míg a peroxo-diszulfátioné állandó marad és  $\lg v_0$ -t a  $\lg[\text{I}^-]_0$  függvényében ábrázoljuk. Természetesen az illesztett egyenes meredeksége ebben az esetben a jodidionok részrendjét adja meg, míg a tengelymetszet  $\lg k''$ -t, ahol

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

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

## Szükséges eszközök

100 cm <sup>3</sup> -es főzőpohár (9 db)	stopperóra	2 cm <sup>3</sup> -es hasas pipetta
50 cm <sup>3</sup> -es főzőpohár (14 db)	büretta (5 db)	spriccflaska

## A gyakorlat kivitelezése

1. Az I. táblázatban feltüntetett római számmal jelzett sorok közül a gyakorlatvezető jelöli ki, mely mintákat kell elkészíteni. (Ha a gyakorlatvezetőnek nincs külön utasítása, mind a 9 mintát össze kell állítani.)
2. Számozzon és címkézzen meg minden méréshez két főzőpoharat.
3. Mérje össze egy nagyobb főzőpohárba a megfelelő térfogatú KI, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és KNO<sub>3</sub> oldatokat büretta, illetve pipetta segítségével. A táblázatban található függőleges vonal utáni oldatokat, tehát a keményítőt, a K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ot és a K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-ot, pedig mérje össze a kisebb főzőpohárba.
4. Az V. reakció tartalmazza a reaktánsokat a legnagyobb mennyiségben, így a reakció ott játszódik le a leghamarabb, azaz az oldat itt fog leghamarabb megkékülni. Indítsa el az V. reakciót a következőképpen: Öntse a nagyobb főzőpohárba (amely kálium-jodidot, nátrium-tioszulfátot és esetenként kálium-nitrátot tartalmaz) az ugyanolyan sorszámú kisebb főzőpohár tartalmát (amely keményítőt, esetenként kálium-szulfátot, kálium-peroxo-diszulfátot tartalmaz) a lehető leggyorsabban, s ekkor indítsa el a stopperórát és az eredménylap első táblázatának második oszlopába (összeöntés ideje) jegyezze fel az összeöntés idejét. Az így kapott reakciómintát kétszer-háromszor töltsse át és vissza ezekbe a főzőpoharakba, hogy homogenizálja az oldatot. A mintát tartalmazó főzőpoharat helyezze el egy tiszta fehér papírra, s figyelje meg, hogy mikor jelenik meg a keményítő-trijodid komplex kék színe. Rögzítse az időt az eredmények harmadik oszlopába (kékülés ideje), de ne állítsa meg a stopperórát.

5. A többi mintát a fenti menettel analóg módon indítsa el – nem pedig egyesével megvárva a minták kékülését és az újabb minták indítását – azzal a különbséggel, hogy a további mintáknál rögzítse a reagáló anyagokat összeöntésének az idejét is, mert ez az idő kerül az eredmények első táblázatának második oszlopába (összeöntés ideje). Értelemszerűen az elsőnek elindított mintához tartozó összeöntés idejének rubrikájában 0 kell, hogy szerepeljen.

1. táblázat. Az oldatsorozat összetétele

No.	A reagensek térfogata (cm <sup>3</sup> )					
	KI	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>	keményítő	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
	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

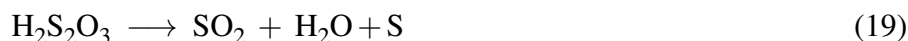
## Számítások

1. Számítsa ki az egyes mintákban levő [Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]<sub>0</sub>-t.
2. A kékülési időt határozza meg a mérési eredményekből és váltsa át másodpercbe.
3. A (12) egyenlet alapján számítsa ki a kezdeti reakciósebességet, majd annak tizes alapú logaritmusát.
4. A KI és K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> kezdeti koncentrációinak ismeretében töltsse ki az eredménylap második táblázatát is.
5. Az 1. táblázatban megadott kilenc összetételből két ötös csoport képezhető, I-V esetében a peroxo-diszulfát koncentrációja, míg az V-IX esetében a jodid koncentrációja állandó miközben a másik reaktáns koncentrációja változik. Készítse el Excel-ben (a megfelelő  $\lg v - \lg [A_j]_0$  ábrákat. Az 5–5 pontra egyenest illesztve határozza meg az egyenesek meredekségeit és tengelymetszeteit. A (15) és a (17) egyenletek alapján adja meg az egyes komponensek részrendjét.

# A TIOKÉNSAV BOMLÁSÁNAK HŐMÉRSÉKLET-FÜGGÉSE

## Elméleti háttér

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



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 opálössá válik, ami szabad szemmel is könnyen követhetővé teszi a reakciót.

Összevetve az Arrhenius-összefüggést a tapasztalati sebességi egyenlettel kapjuk, hogy

$$v = A e^{-\frac{E_A}{RT}} \prod_{j=1}^m [\text{A}_j]^{\beta_j} \quad (20)$$

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

$$v \approx \frac{1}{v_i} \frac{\Delta[\text{A}_i]}{\Delta t} \quad (21)$$

majd a (20) egyenletbe helyettesítés után mindkét oldal természetes alapú logaritmusát vesszük, kisebb átrendezéssel az alábbi egyenlethez jutunk:

$$\ln \frac{1}{(\Delta t/s)} = C - \frac{E_A}{RT} = C - \frac{E_A}{R} T^{-1} \quad (22)$$

ahol

$$C = \ln(A/M^{1-\beta} s^{-1}) + \sum_{j=1}^m \beta_j \ln([\text{A}_j]/M) - \ln \frac{(\Delta[\text{A}_i]/M)}{v_i} \quad (23)$$

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  $\ln(1/(\Delta t/s))$ -t ábrázolva a termodinamikai hőmérséklet reciprokának ( $T^{-1}$ ) függvényében a kapott egyenes meredekségéből az aktiválási energia számítható, az egyenes tengelymetszete pedig  $C$ -t szolgáltatja.

## Szükséges eszközök

100 cm <sup>3</sup> -es főzőpohár (5 db)	kémcső (5 db)	hőmérő
600 cm <sup>3</sup> -es főzőpohár	kémcsőállvány	spriccflaska
10 cm <sup>3</sup> -es hasas pipetta (2 db)	stopperóra	

## A gyakorlat kivitelezése

1. Pipetázzon a kisebb főzőpohárba 10 cm<sup>3</sup> térfogatú 0,02 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú nátrium-tioszulfát-oldatot, valamint egy kémcsőbe 10 cm<sup>3</sup> térfogatú 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú kénsavoldatot. A mérést szobahőmérsékleten (kb. 20 °C-on) kezdje, mert ilyenkor nem szükséges vízfürdőn termosztálni az oldatokat (csak a hőmérsékletet kell megmérni), és könnyebben észlelhető az opálössodás kezdete. Öntse a

kémcső tartalmát a tioszulfátot tartalmazó főzőpohárba, homogenizálja az oldatot. A stoppert az összeöntés pillanatában indítsa, és mérje az opálosodáshoz szükséges időt. Rögzítse az opálosodás idejét a jegyzőkönyvben. Mérje meg az oldat hőmérsékletét is és rögzítse azt is a jegyzőkönyvben ( $\theta$ ).

*Tippek: Ha nem biztos benne, hogy mit kell észlelni és az első alkalommal elvéti, akkor ismétlje meg a kísérletet. Ne felejtse el az opálosodás kezdetének feljegyzése után a főzőpoharat azonnal előblíteni, mert ha a kolloid kén kiválik a pohár falára utána már nehezen tudja tisztára mosni az edényt!*

2. A kísérletet ismétlje meg további négy hőmérsékleten. Ügyeljen arra, hogy két-két mérés között kb.  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  hőmérséklet-különbség legyen. Ha a gyakorlatvezető mást nem mond a kiválasztott hőmérsékletek  $10, 20, 30, 40$  és  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  körül legyenek ( $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  eltérés minden további nélkül megengedett). A kívánt hőmérsékletet meleg víz, illetve jégdarabok segítségével tudja beállítani. Minden mérés előtt termosztálja mindkét oldatot 5 percig a megfelelő hőmérsékletű vízfürdőn. A pontos hőmérsékletet a mérés kezdete előtt mérje meg és rögzítse a jegyzőkönyvben. Ne felejtse el minden mérésnél az opálosodási időt is rögzíteni!

## Számítások

1. Az opálosodási időt fejezze ki másodpercben.
2. Számítsa át a hőmérsékleteket abszolút hőmérsékletre és azt, illetve a reciprokát rögzítse a jegyzőkönyvben
3. Számítsa ki  $\ln(1/(\Delta t/s))$ -t.
4. Ábrázolja  $\ln(1/(\Delta t/s))$ -t  $T^{-1}$  függvényében a (22) egyenlet szerint Excel-ben. A mérési pontokra illesszen egyenest. Az egyenes meredekségéből az aktiválási energia  $-R$ -rel történő szorzással számítható.