

Ionok között lejátszódó reakciók kinetikai vizsgálata

Elméleti alap: P.W. Atkins: *Fizikai Kémia*, 10. és 28. fejezet.

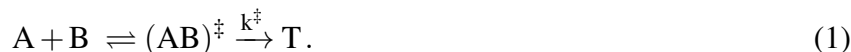
Gyakorlat típusa: Egyéni.

Gyakorlat célja: Annak bemutatása, hogy az ionok között oldatban lejátszódó reakciók sebességét jelentősen módosítja az ionerősség változása.

1. Bevezetés

Kísérleti tapasztalat, hogy az ionok között lejátszódó reakciók sebességi együtthatója adott oldószerben és adott hőmérsékleten függvénye a reakcióelegyhez adagolt – az adott kémiai reakcióra nézve közömbös (abban nem résztvevő, inert) – só (elektrolit) koncentrációjának is. A jelenség kvalitatív magyarázata egyszerű. A reaktáns ionok csak akkor tudnak reagálni egymással, ha megfelelő közelségbe kerülnek (ütköznek). Az ionok mozgását viszont minden jelenlévő töltött részecske befolyásolja az elektrosztatikus kölcsönhatásokon keresztül. Ha pl. a vizsgálandó reakcióhoz azonos töltésű ionok ütközése szükséges, akkor a reaktánsok elektrosztatikus taszítását az elegyhez adott inert sóból származó ellenionok valamelyest árnyékolják, mely végeredményben a reakció sebességének növekedéséhez vezet. Hasonló megfontolások alapján az inert só hozzáadása lassítja azon reakciókat, melyekben ellentétes töltésű (egymást vonzó) reaktánsok vesznek részt.

A kinetikus sóhatás kvantitatív értelmezéséhez a következőket vesszük figyelembe az átmenetiállapot-elmélet értelmében. Számos másodrendű (nem csak ion-) reakció reaktánsai (A és B) egy (kvázi) előegyensúlyi állapotban, az ún. aktivált komplexen (átmeneti állapotban, $(AB)^\ddagger$) keresztül alakulnak át elsőrendű reakcióban terméké (T):



Az aktivált komplex terméké alakulásának sebessége

$$r = \frac{d[T]}{dt} = k^\ddagger \cdot [(AB)^\ddagger], \quad (2)$$

amely tartalmazza a kísérletileg nem detektálható aktivált komplex koncentrációját is. A sebességi egyenlet továbbalakításához írjuk fel az előegyensúly (kvázi) egyensúlyi állandóját az aktivált komplexet valódi kémiai komponensként tekintve:

$$K^\ddagger = \frac{a_{(AB)^\ddagger}}{a_A \cdot a_B} = \frac{\gamma_{(AB)^\ddagger}}{\gamma_A \cdot \gamma_B} \cdot \frac{[(AB)^\ddagger] \cdot c^\ominus}{[A] \cdot [B]} = \Gamma \cdot \frac{[(AB)^\ddagger] \cdot c^\ominus}{[A] \cdot [B]}, \quad (3)$$

ahol a az aktivitás, γ az aktivitási együttható, c^\ominus a standard koncentráció és a szögletes zárójelek egyensúlyi koncentrációkat jelölnek. Ezek alapján az aktivált komplex egyensúlyi koncentrációja

$$[(AB)^\ddagger] = \frac{K^\ddagger}{\Gamma} \cdot \frac{[A][B]}{c^\ominus}. \quad (4)$$

A (4) egyenletet a (2) egyenletbe helyettesítve felírhatjuk a reakciósebességet a reagáló ionok koncentrációjának segítségével:

$$r = \frac{d[T]}{dt} = \frac{k^\ddagger \cdot K^\ddagger}{\Gamma \cdot c^\ominus} \cdot [A][B] = k \cdot [A][B]. \quad (5)$$

Itt $[A]$ és $[B]$ továbbra is az A és B komponensek egyensúlyi koncentrációját jelöli. Amennyiben az aktivált komplex egyensúlyi koncentrációja kicsi, azaz K^\ddagger kicsi, akkor ezek közelíthetők a teljes (analitikai) koncentrációkkal. Ekkor az (5) egyenlet egyszerűen egy elemi, másodrendű folyamat sebességi egyenlete, ám a sebességi együttható függvénye az aktivitási együtthatóknak is. Abban az esetben, ha az aktivitási együtthatók értéke egy (végtelen híg oldat; ideális elegyként viselkedő rendszer melyben az elektrosztatikus

ion–ion kölcsönhatás elhanyagolható) és így $\Gamma = 1$, a sebességi együttható egyik határértékét kapjuk, ami $k_0 = \frac{k^\ddagger \cdot K^\ddagger}{c^\ominus}$. Minden más esetben

$$k = \frac{k_0}{\Gamma}. \quad (6)$$

Az aktivitási együtthatók kísérleti meghatározására a laboratóriumi gyakorlat során nincs lehetőség, de az ún. ionerősségtől való függésüket a Debye–Hückel-féle határtörvény értelmében kifejezhetjük. Pl. a z_A töltésszámú A komponensre

$$\ln \gamma_A = -\frac{z_A^2 \cdot e^3 (2 \cdot N_A)^{1/2}}{8\pi (\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot k_B \cdot T)^{3/2}} \cdot \left(\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i \cdot z_i^2 \right)^{1/2}, \quad (7)$$

ahol e az elemi töltés ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C), N_A az Avogadro-állandó ($6,022 \cdot 10^{23}$ mol $^{-1}$), k_B a Boltzman-állandó ($1,381 \cdot 10^{-23}$ J K $^{-1}$), T a termodinamikai hőmérséklet, ϵ_0 a vákuum permittivitása ($8,854 \cdot 10^{-12}$ A s V $^{-1}$ m $^{-1}$) és ϵ_r az oldat (statikus) relatív permittivitása. Az

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i \cdot z_i^2 \quad (8)$$

kifejezés az ún. (moláris) ionerősség, azaz az ionok kumulatív hatásának kifejezése, ahol c_i és z_i az i -edik ion koncentrációja és töltésszáma, és n az oldatban levő ion-komponensek száma. Gyakran szokásos az állandók összevonása a (7) egyenletben és az \ln helyett a tízes alapú logaritmus használata, így

$$\lg \gamma_A = -\mathcal{A} \cdot z_A^2 \cdot \sqrt{I}, \quad (9)$$

ahol az \mathcal{A} együtthatót csak az oldószer ($\epsilon_{r, \text{oldószer}}$) és a hőmérséklet (T) függvényének tekintik. Valójában ϵ_r az oldat összetételétől is függ, így impliciten tartalmazza az ionerősség-függést is, vagyis csak elegendően kis ionkoncentrációknál helyettesíthető az oldószer relatív permittivitásával. *Ezért hívjuk Debye–Hückel-féle határtörvénynek!* Vizes oldatokban, 25 °C-on $\mathcal{A} = 0,51 \text{ M}^{-1/2}$. (Ezen érték kb. ugyanennyi 20 – 30 °C tartományban, mivel a relatív permittivitas csökken a hőmérséklet növekedésével.) A (9) egyenlet érvényes a z_B töltésszámú B anyagra és a $z_A + z_B$ töltésszámú $(AB)^\ddagger$ aktivált komplexre is, így a (6) egyenlet átrendezésével kapjuk a Brønsted–Bjerrum-egyenletet¹:

$$\lg \frac{k}{k_0} = -\lg \Gamma = 2 \cdot \mathcal{A} \cdot z_A \cdot z_B \cdot \sqrt{I} \quad \text{azaz} \quad \lg k = \lg k_0 + 2 \cdot \mathcal{A} \cdot z_A \cdot z_B \cdot \sqrt{I}. \quad (10)$$

A (10) egyenlet alapján egy ionreakció sebessége nem kizárólag a reaktánsok koncentrációjától függ. Az ionerősség változtatásával az oldatban levő bármely ion befolyásolja azt a sebességi együtthatót módosítva, akkor is, ha az adott ion nem vesz részt a reakcióban. Ezt a jelenséget nevezik elsődleges kinetikus sóhatásnak (1. ábra). Az ábráról leolvasható, hogy ha azonos töltésű ionok reagálnak egymással, akkor az ionerősség növelése gyorsítja a reakciót (pozitív kinetikus sóhatás), míg eltérő töltésű ionok reakciójának sebessége a növekvő ionerősséggel csökken (negatív kinetikus sóhatás). A (10) egyenlet másik fontos következménye,

¹Mivel $\Gamma = \frac{\gamma_{(AB)^\ddagger}}{\gamma_A \cdot \gamma_B}$, a hányados logaritmusára vonatkozó azonosság alapján

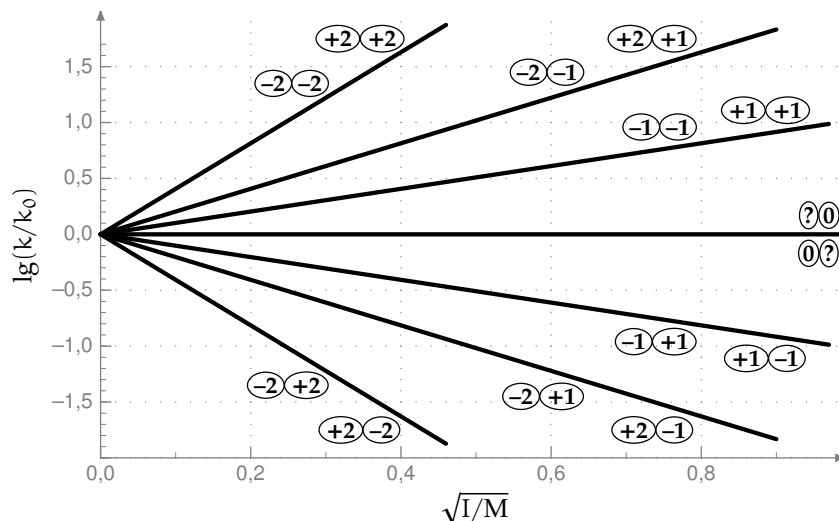
$$\lg \Gamma = \lg \gamma_{(AB)^\ddagger} - \lg(\gamma_A \cdot \gamma_B) = \lg \gamma_{(AB)^\ddagger} - \lg \gamma_A - \lg \gamma_B.$$

Továbbá a (9) egyenlet alapján:

$$\lg \gamma_A = -\mathcal{A} \cdot z_A^2 \cdot \sqrt{I}, \quad \lg \gamma_B = -\mathcal{A} \cdot z_B^2 \cdot \sqrt{I}, \quad \lg \gamma_{(AB)^\ddagger} = -\mathcal{A} \cdot (z_A + z_B)^2 \cdot \sqrt{I}.$$

Az egyedi aktivitási együtthatókra kapott kifejezéseket visszahelyettesítve az előbbi kifejezésbe, majd felbontva a zárójeleket és elvégezve az összevonásokat adódik, hogy

$$\lg \Gamma = -2 \cdot \mathcal{A} \cdot z_A \cdot z_B \cdot \sqrt{I}.$$



1. ábra. Másodrendű sebességi együttható ionerősség-függése az aktiváltkomplex-elmélet és a Debye–Hückel-törvény alapján különböző töltésű ionok reakciói esetén. A bekarikázott számok a reaktánsok töltésszámjai (a kérdőjel tetszőleges töltésszámot jelöl).

hogy többszörös töltésű ionok reakciójában az ionerősség változtatása nagyobb mértékben is változtathatja a reakció sebességét, mintha valamelyik reaktáns koncentrációja változna.

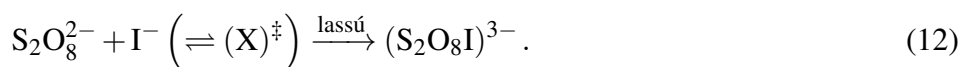
A (10) egyenlet és az eddigiekben leírtak alapján, ha egy ionreakció sebességét állandó reaktánskoncentráció mellett változó ionerősségeknél vizsgáljuk, akkor a reakció rendűségétől és a résztvevő ionok töltésétől (abszolút értéke és előjele) függően a sebességi együttható változását térképezhetjük fel. A következő alfejezet a gyakorlat során vizsgálandó reakciót mutatja be, illetve ismerteti, hogy a kezdeti sebességek módszerének alkalmazásával kinetikai vizsgálatok során hogyan lehet a reakció rendűségét és sebességi együtthatóját (azaz az empirikus sebességi egyenletét) meghatározni.

1.1. A vizsgálandó reakció

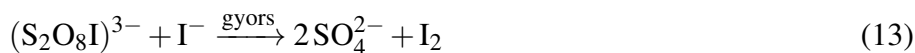
A gyakorlat során a peroxo-diszulfát- és a jodidionok közötti reakció sebességének ionerősség-függését vizsgáljuk. A bruttó reakció a



sztoichiometriai egyenlettel írható le. Kinetikai vizsgálatok megmutatták, hogy a reakció két lépésben megy végbe. Először egy viszonylag lassú, sebességmeghatározó reakcióban egy átmeneti termék képződik:²



Ezt egy gyors lépés követi, amely a



reakcióegyenlettel adható meg. Látható, hogy a felvázolt mechanizmus nagyon hasonló az (1) egyenletben megadott elvi mechanizmushoz, így a sebességi együttható ionerősség-függésének vizsgálatakor alkalmazható a (10) egyenlet.

A (12) egyenletben felírt sebességmeghatározó reakciólépésre az

$$r = -\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = k \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^{\beta_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}} \cdot [\text{I}^-]^{\beta_{\text{I}^-}} \quad (14)$$

²Fontos hangsúlyozni, hogy a különböző részreakciókat összekötő átmeneti termék (jelen esetben a $(\text{S}_2\text{O}_8\text{I})^{3-}$) nem azonos az $(\text{X})^\ddagger$ aktivált komplexszel, ami kicsiny koncentrációban nagyon gyorsan képződik és fogy, ezért csak zárójelben tüntettük fel.

sebességi egyenlet adható meg, ahol a β hatványkitevők a részrendeket jelentik. Ebből a reakció indításának pillanatában érvényes (kezdeti) reakciósebesség az

$$r_0 = k \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0^{\beta_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}} \cdot [\text{I}^-]_0^{\beta_{\text{I}^-}} = - \left(\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} \right)_{t=0} \quad (15)$$

formában írható fel. *Figyelem: az egyenletben használt kezdeti időpontra vonatkozó $_0$ alsó index nem tévesztendő össze a korábbi egyenletekben előforduló $I = 0 \text{ M}$ ionerősségre utaló jelöléssel!* Ismert kezdeti koncentrációk és részrendek mellett a peroxo-diszulfát-ion koncentrációjának változását kell még tudni ahhoz, hogy a k sebességi együttható számolható legyen. Ezt tioszulfátion hozzáadásával érhetjük el a következőkben részletezett megfontolások alapján.

A reakció követésére és így a reakció sebességének meghatározására a legegyszerűbb módszer, ha a (11) egyenlet alapján keletkező I_2 színének változását detektáljuk. Amennyiben egy oldatban jód, keményítő és jodidion is jelen van, ún. jódkeményítő komplex képződik intenzív kék színnel. Ha a reakcióelegyhez tioszulfátiont is adunk, akkor a keletkező jód eltűnik (az oldat gyakorlatilag színtelen marad) a



reakcióban, amely az előző reakciókhoz képest nagyon gyors. Ez a folyamat egészen addig végbemegy, amíg $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ van a reakcióelegyben. Amikor a tioszulfátion elfogy, a jód koncentrációjának növekedését mutató kék szín azonnal megjelenik. Az összeöntéstől számítva a szín megjelenéséig eltelt időt Δt -vel jelöljük és reakcióidőnek nevezzük.

Ahhoz, hogy a (15) egyenlet alapján a sebességi együttható értéke számolható legyen, már csak az egyes reaktánsokra vonatkozó részrendeket kell meghatározni. Mivel az ionreakciók sebessége függ mind a reaktánsok, mind az ionerősség változtatása céljából hozzáadott inert só koncentrációjától, a részrendek meghatározásához és az ionerősség-függés vizsgálatához célszerű külön kísérletsorozatokat végezni. A (15) egyenletben szereplő részrendek meghatározását a kezdeti sebességek módszerével végezzük. A továbbiakban feltételezzük, hogy a reakció teljes időtartama alatt ugyanaz a sebességi egyenlet érvényes, így a kezdeti időpontban is. Írjuk fel a (15) egyenlet logaritmikus alakját:

$$\lg \frac{r_0}{\text{Ms}^{-1}} = \lg \frac{k}{\text{M}^{\beta_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} + \beta_{\text{I}^-} - 1} \text{s}^{-1}} + \beta_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} \cdot \lg \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0}{\text{M}} + \beta_{\text{I}^-} \cdot \lg \frac{[\text{I}^-]_0}{\text{M}}. \quad (17)$$

A (17) egyenletből látható, hogy ha megmérjük a reakció kezdeti sebességét többször úgy, hogy a $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ kezdeti koncentrációja minden kísérletben ugyanaz, de a I^- kezdeti koncentrációját szisztematikusan változtatjuk, akkor a reakciósebesség logaritmusát a I^- kezdeti koncentrációja logaritmusának függvényében ábrázolva egy egyenest kapunk, amelynek meredeksége a β_{I^-} . A sebességi együtthatót és a $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -nal kapcsolatos információkat az egyenes tengelymetszete tartalmazza. A reakció $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -ra vonatkozó részrendje hasonló megfontolások alapján határozható meg, amennyiben a kísérletek során $[\text{I}^-]_0$ -t állandó értéken tartjuk és $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ értékét szisztematikusan változtatjuk.

A gyakorlatban két fontos kérdés merül fel a módszer alkalmazásakor:

1. *Hogyan érjük el, hogy a reaktáns koncentrációk ne változzanak a folyamat alatt, vagyis a (15) egyenlet alkalmazható legyen?*

Erre a problémára teljesen korrekt megoldás matematikai értelemben nincs, de megfelelő kísérleti körülmények választásával a feltétel a kísérleti hibákon belül biztosítható. A gyakorlatban a következő módszerek szokásosak:

- (a) A reakciót nagyon kicsi konverziófokig követjük, ameddig a reaktánsoknak csak 1–2 %-a alakul át, így a kezdeti koncentrációk nem változnak jelentősen. Ez a módszer minden reaktánsra egyidőben alkalmazható.

- (b) Valamely reaktáns kezdeti koncentrációját nagy sztöchiometriai feleslegben alkalmazzuk, így koncentrációjának változása kicsi marad még nagy konverziófokok esetén is. Ez a módszer természetesen nem használható minden reaktánsra egyidőben, mert legalább egy anyag koncentrációjának kicsinek kell lenni a többihez képest.
- (c) Ha valamelyik reaktáns katalizátor, akkor a folyamatban vissza is termelődik. Ha ez a visszaalakulás is gyors, akkor a katalizátor koncentrációja állandónak tekinthető a reakció folyamán.
- (d) Ha az egyik reaktáns a hidrogénion, akkor a koncentrációja megfelelő pufferoldat segítségével állandó értéken tartható.

2. Hogyan határozzuk meg a reakciósebességet?

Egy reakció kezdeti sebessége a koncentráció – idő görbe kezdőpontjában meghatározott deriváltból és a sztöchiometriai együtthatóból számolható. Kicsi konverziófnál a differenciáhányados jól közelíthető a differenciahányadossal:

$$\frac{d[X]}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta[X]}{\Delta t} \approx \frac{\Delta[X]}{\Delta t}, \quad (18)$$

ahol X a reakció során technikailag legkönnyebben követhető reaktánst vagy terméket jelöli. Ezen egyenlet segítségével a reakciósebesség közelítő értéke már analitikai mérésekből számolható, hiszen ha két időpontban – amiből az egyik célszerűen a reakció kezdete – tudjuk az X anyag koncentrációját, akkor a koncentráció- és időkülönbségekből a differenciahányados megadható.

2. A gyakorlat kivitelezése

2.1. A jodid- és a peroxo-diszulfátionok koncentrációjának hatása a reakciósebességre

Amennyiben nem állnak rendelkezésre, készítsük el az oktató által megadott koncentrációjú törzsoldatokat:

- 25 cm³ c_1 koncentrációjú KI és 25 cm³ c_1 koncentrációjú KNO₃, ahol $c_1 = 0,08 - 0,12$ M. Ha az oktató mást nem mond, $c_1 = 0,10$ M.
- 25 cm³ c_2 koncentrációjú K₂S₂O₈ és 25 cm³ c_2 koncentrációjú K₂SO₄, ahol $c_2 = 0,09 - 0,13$ M. Ha az oktató mást nem mond, $c_2 = 0,12$ M.
- 25 cm³ 0,2 %-os keményítő (lásd Függelék)
- 100 cm³ 0,01 M Na₂S₂O₃

A méréseket az 1. táblázatnak megfelelő összetételű rendszerekben végezzük el.³ A reakcióelegyek komponenseit a K₂S₂O₈ kivételével száraz 50 cm³-es (vagy kisebb) főzőpoharakba, a peroxo-diszulfát oldatokat pedig száraz 50 cm³-es (vagy kisebb) Erlenmeyer lombikokba pipetázzuk. A stopperórát a főzőpohárban lévő elegynek a K₂S₂O₈-oldathoz való hozzáadása pillanatában indítjuk el és mérjük a jódkeményítő színének megjelenéséig eltelt időt. A kísérletnél a következőkre ügyeljünk:

- Az oldatsorozat összeállításakor az oldatokat tartalmazó edényekbe a pipettákkal ne nyúljunk bele!
- A gyakorlat rövidítése érdekében célszerű az összes reakció párhuzamos vizsgálata, melyhez egy stopperóra elegendő. Ekkor természetesen csak leolvassuk az összeöntés és a színváltozás idejét, de nem állítjuk meg az órát!
- Ne felejtsük el homogenizálni a reakcióelegyet!
- Az idő nem azonos színváltozásnál történő leolvasása hibát okoz, ezért a reakcióedény alá helyezünk fehér papírt vagy csempét a színváltozás egységesebb felismerése érdekében!

³Vajon miért egyforma páronként a KI és KNO₃, valamint K₂S₂O₈ és K₂SO₄ törzsoldatok koncentrációja?

1. táblázat. A részrendek meghatározására szolgáló kísérletek reakcióelegyeinek összetétele.

Sorszám	KI	Na ₂ S ₂ O ₃	KNO ₃	K ₂ SO ₄	keményítő	K ₂ S ₂ O ₈
	oldat térfogat / cm ³					
1.	4	1	-	-	1	4
2.	4	1	-	2	1	2
3.	4	1	-	3	1	1
4.	4	1	-	3,5	1	0,5
5.	2	1	2	-	1	4
6.	1	1	3	-	1	4
7.	0,5	1	3,5	-	1	4

2.2. A reakciósebesség függése az ionerősségtől

Amennyiben nem állnak rendelkezésre, készítsük el az oktató által megadott koncentrációjú törzsoldatokat:

- 25 cm³ 0,03 M K₂S₂O₈
- 25 cm³ 0,15 M KI
- 50 cm³ c₃ koncentrációjú KNO₃, ahol c₃ = 0,09 – 0,14 M. Ha az oktató mást nem mond, c₃ = 0,12 M.
- 100 cm³ 0,001 M Na₂S₂O₃ (hígítással is készíthető)
- 25 cm³ 0,2 %-os keményítő (ld. Függelék)

A méréseket a 2. táblázatnak megfelelő összetételű rendszerekben végezzük el az előzőekben leírtakkal megegyező módon.

2. táblázat. A sebességi együttható ionerősség-függésének meghatározására szolgáló kísérletek reakcióelegyeinek összetétele.

Sorszám	KI	Na ₂ S ₂ O ₃	KNO ₃	keményítő	H ₂ O	K ₂ S ₂ O ₈
	oldat térfogat / cm ³					
1.	1	1,5	-	1,5	10	1
2.	1	1,5	1	1,5	9	1
3.	1	1,5	2,5	1,5	7,5	1
4.	1	1,5	5	1,5	5	1
5.	1	1,5	7,5	1,5	2,5	1
6.	1	1,5	10	1,5	-	1

2.3. A mérési eredmények kiértékelése

A (12), a (13) és a (16) egyenletekkel megadott reakciók miatt az indikátor színének megjelenéséig a reakcióelegyekben a jodidion koncentrációja állandó. Tekintettel arra, hogy a megadott kísérleti körülmények között kicsiny konverziók érhetőek el (azaz a peroxo-diszulfátion koncentrációja csak kis mértékben változik),

a kezdeti reakciósebesség a (14) és (18) egyenletek összevonásával kapott (19) egyenlet felhasználásával közelíthető:

$$r_0 \approx -\frac{\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{\Delta t} \approx k \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0^{\beta_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}} \cdot [\text{I}^-]_0^{\beta_{\text{I}^-}}, \quad (19)$$

ahol $\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ a reakció során bekövetkező koncentrációváltozás. Ennek értéke megadható az elreagált $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ kezdeti koncentrációjának és a sztöchiometria arányok ismeretében: $\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = -[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0/2$. Δt a detektálásig (a reakció közben) eltelt idő. A reakciósebességből a sebességi együttható a részrendek ismeretében számítható. A részrendek meghatározásának módja a következő alfejezetben található.

2.4. A jodid- és a peroxo-diszulfátion koncentráció hatása a reakciósebességre

1. A kísérleti adatokból kiszámítjuk az egyes reaktánsokra vonatkozó kezdeti koncentrációkat, illetve a reakciósebességeket. Az adatokat foglaljuk össze a 3. táblázatnak megfelelően.
2. A 4–4 eltérő $[\text{I}^-]_0$ -al, illetve $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ -al végzett kísérlet esetén számított kezdeti sebességeket felhasználva két ábrát készítünk a (17) egyenlet alapján. A mérési adatpárok kiválasztásakor ügyeljünk arra, hogy egy adott reaktáns részrendjének meghatározásához a másik reaktáns koncentrációját állandó értéken kell tartani. Az illesztett egyenesek meredekségét és tengelymetszetét azok szórásával együtt adjuk meg (ld. Függelék).
3. Szórással együtt adjuk meg a reakció jodid-, illetve peroxo-diszulfátionokra vonatkozó részrendjeit. Ha a kapott részrendek kísérleti hibán belül egész számok, akkor a továbbiakban ezekkel az egész számokkal számoljunk és ezeket adjuk meg eredményként.

3. táblázat. A mérési eredmények összefoglalása (részrend meghatározása).

Sorszám	t /s	$[\text{I}^-]_0$ /M	$\lg([\text{I}^-]_0 / \text{M})$	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ /M	$\lg([\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 / \text{M})$	r /(M s ⁻¹)	$\lg(r / (\text{M s}^{-1}))$

2.5. A reakciósebesség függése az ionerősségtől

1. A kezdeti reaktáns koncentrációk és reakciósebességek, valamint az előzőleg meghatározott részrendek ismeretében számítsuk ki az egyes oldatok ionerősségét és a sebességi együtthatókat. *Az ionerősség számításánál az oldatban jelenlévő valamennyi, nem elhanyagolható koncentrációjú iont vegyük figyelembe!* Az adatokat foglaljuk össze a 4. táblázatnak megfelelően.
2. A táblázat adataiból készítsünk egy ábrát a (10) egyenletnek megfelelően, a mérési pontokra illesszünk egyenest és határozzuk meg a meredekségét és a tengelymetszetét azok szórásaival együtt (ld. Függelék).
3. Határozzuk meg k_0 értékét és szórását (ld. Függelék).
4. Az illesztett egyenes regressziós együtthatójának segítségével értékeljük a kísérleti munka pontosságát. Az illesztett paraméterekből határozzuk meg \mathcal{A} értékét (szórásával együtt), és hasonlítsuk össze a (7) egyenletből számolható elméleti értékkel. Vizsgáljuk meg és értelmezzük, hogy a reakciók során alkalmazott ionerősségek esetén érvényes-e a Debye–Hückel-féle határtörvény?

4. táblázat. A mérési eredmények összefoglalása (ionerősség-függés). A ? a részrendek függvényében adódó mértékegységet jelöli.

Sorszám	t/s	r_0/Ms^{-1}	I/M	$\sqrt{I/M}$	k/?	lg(k/?)

Ellenőrző kérdések

1. Az ionok közötti reakciók sebességi együtthatója hogyan függ az ionerősségtől (egyenlet is)?
2. Definiálja az ionerősséget!
3. Rajzolja fel a $\lg(k/k_0) - \sqrt{I}$ ábrát arra az esetre, amikor a reagáló ionok töltései (a) +2, ill. -2; valamint (b) +2, ill. +1!
4. Mi a peroxo-diszulfát- és a jodidion reakciójának két lépése és melyik lépés a sebességmeghatározó?
5. Hogyan számítja ki a közelítő reakciósebességet a mérési adatokból? Min alapszik ez a formula (reakcióegyenlet is)?
6. Ismertesse a kezdeti sebességek módszerének célját és lényegét 4–6 mondatban!
7. Milyen módokon tudjuk elérni, hogy a reaktánsok koncentrációi gyakorlatilag ne változzanak a mérés ideje alatt és így alkalmasak legyenek a körülmények a reakció kezdeti sebességének meghatározására?
8. Milyen ábrákat kell készítenie gyakorlatának elvégzése után és mit határoz meg az ábrák segítségével?
9. Miért ad a rendszeréhez nátrium-tioszulfát oldatot is? Állítását a megfelelő reakcióegyenletekkel is támassza alá!
10. Hogyan készít 250 cm³ térfogatú 0,01 M koncentrációjú Na₂S₂O₃-oldatot a rendelkezésre álló Na₂S₂O₃ · 5H₂O sóból? $M_r, \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 158,11$, $M_r, \text{H}_2\text{O} = 18,02$
11. 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. Az oldat 630 s múlva megkékült. Számítsa ki a reakciósebességet!
12. Számítsuk ki a 11. pontnál szereplő értékek felhasználásával az oldat ionerősségét!