

KÁLIUM-JODID OXIDÁCIÓJA KÁLIUM-PEROXO-DISZULFÁTTAL

Cél

Egy reakcióban a reaktánsok részrendjének meghatározása a kezdeti sebességek módszerével.

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, ν_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 (r) az alábbiak szerint definiált

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

ahol a $d[A_i]/dt$ hányados az i -edik anyagfajta koncentrációjának időbeli változása. 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 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 a reakciósebesség arányos bizonyos anyagfajták megfelelő hatványon vett koncentrációival. Bizonyos anyagfajtákon 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:

$$r = k \prod_{i=1}^m [A_i]^{\beta_i} \quad , \quad (3)$$

ahol $[A_i]$ az i -edik anyagfajta adott időpillanatbeli koncentrációja, β_i az i -edik anyagfajta részrendje, k pedig az ún. sebességi együttható. A tapasztalati sebességi egyenletben szereplő részrendek összege ($\sum_{i=1}^m \beta_i$) 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 általában egyeznek meg a reakcióegyenletbeli sztöchiometriai együtthatókkal.

Elméleti háttér

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



A reakció során keletkező jó az oldatban lévő jodidionokkal gyors egyensúlyban trijodidionokat képez az



egyenlet szerint, ami, ha keményítő is jelen van, intenzív kék színt ad 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.



Önmagában a peroxo-diszulfát–jodid reakcióban a jód folyamatosan keletkezne, amit az oldat színének fokozatos mélyülése is jelezne. 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 (4) bruttó reakció kezdeti sebessége (r_0) a peroxo-diszulfátion fogyására felírva és a differenciálhányadost a differenciahányados segítségével közelítve

$$r_0 = \frac{1}{v_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}} \frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} \approx -\frac{\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{\Delta t} = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0^{\beta_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}} [\text{I}^-]_0^{\beta_{\text{I}^-}}, \quad (9)$$

ahol $[\text{X}]_0$ a megfelelő reaktáns kiindulási koncentrációja, amely az oldatok összeöntése alapján számítható. 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 koncentrációcsökkenése a kiindulási tioszulfát koncentrációból a (4) és a (8) egyenletek szerint

$$-\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0/2 \quad (10)$$

számítható, akkor a kezdeti reakciósebesség

$$r_0 = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0}{2\Delta t}, \quad (11)$$

ugyanis a reakcióelegyhez hozzáadott tioszulfát koncentrációja a reaktánsokéhoz képest kicsiny. A peroxo-diszulfát–jodid reakció így viszonylag kis konverzió elérése után, a kezdeti szakaszon eléri azt az állapotot, amikor a tioszulfát elfogy, s az oldat megkékül.

A (9) egyenlet hatványfüggvényt ad a részrendekre, így annak logaritmizálásával lehet lineárisra alakítani, így

$$\lg r_0 = \lg k + \beta_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} \lg[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 + \beta_{\text{I}^-} \lg[\text{I}^-]_0. \quad (12)$$

A jodidion koncentrációját állandó értéken tartva és a peroxo-diszulfátionét pedig szisztematikusan változtatva a peroxo-diszulfát részrendje a következő összefüggés alapján meghatározható

$$\lg r_0 = \lg k' + \beta_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} \lg[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0, \quad (13)$$

ha a $\lg r_0$ -t a $\lg[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ függvényében ábrázoljuk. A kapott egyenes meredeksége a peroxo-diszulfát részrendjét adja meg. Ugyanezen megfontolások alapján a jodidion részrendje is meghatározható a

$$\lg r_0 = \lg k'' + \beta_{\text{I}^-} \lg[\text{I}^-]_0 \quad (14)$$

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 illesztett egyenes meredeksége ebben az esetben a jodidionok részrendjét adja meg.

1. táblázat. Az oldatsorozat összetétele

Sorszám	A reagensek térfogata (cm ³)					
	KI	Na ₂ S ₂ O ₃	KNO ₃	keményítő	K ₂ SO ₄	K ₂ S ₂ 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

Szükséges eszközök

100 cm³-es főzőpohár (9 db)

stopperóra

2 cm³-es hasas pipetta

50 cm³-es főzőpohár (14 db)

büretta (5 db)

spriccflaska

A gyakorlat kivitelezése

1. Az 1. 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 címkézzon meg minden méréshez két főzőpoharat.
3. Mérje össze egy nagyobb főzőpohárba a megfelelő térfogatú KI, Na₂S₂O₃ és KNO₃ oldatokat büretta, illetve pipetta segítségével. A táblázatban található függőleges vonal utáni oldatokat, tehát a keményítőt, a K₂SO₄-ot és a K₂S₂O₈-ot, pedig mérje össze a kisebb főzőpohárba.
4. Az V. reakcióelegy 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 töltse 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.

Számítások

1. Számítsa ki az egyes mintákban levő $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_0$ -t.
2. A kékülési időt határozza meg a mérési eredményekből és váltsa át másodpercbe.
3. A (11) egyenlet alapján számítsa ki a kezdeti reakciósebességet, majd annak tízes alapú logaritmusát.
4. A KI és $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ kezdeti koncentrációinak ismeretében töltse 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 (13) és a (14) egyenletek alapján adja meg az egyes komponensek részrendjét.