

A TIOKÉNSAV BOMLÁSÁNAK HŐMÉRSÉKLET-FÜGGÉSE

Cél

Egy reakció hőmérsékletfüggéséből az aktiválási energia meghatározása.

Bevezetés

A sebességi együttható adott kísérleti körülmények között – állandó ionerősség, hőmérséklet stb – állandó. A sebességi együttható hőmérsékletfüggését az ún. Arrhenius-egyenlet írja le:

$$k = A e^{-\frac{E_A}{RT}}, \quad (1)$$

ahol E_A a reakció Arrhenius-féle aktiválási energiája, R az egyetemes gázállandó, T a termodinamikai hőmérséklet, A pedig a preexponenciális tényező.

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 a rendszerben. Ez biztosítja azt, hogy a reakcióelegy kis konverzió elérése után opálösszá válik, ami szabad szemmel is könnyen követhetővé teszi a reakciót. Ez a módszer hasonló a részrend meghatározásakor használt kezdeti sebességek módszeréhez, csak itt nem a kék szín jelenik meg reaktáns elfogyásakor, hanem a termék (S) lesz jól látható, ha egy bizonyos koncentrációban van jelen. Ezt a koncentrációt nem tudjuk a gyakorlat során, de elég azt biztosítanunk, hogy mindegyik elegyben kb. ugyanakkora koncentráció esetén észleljük az opálösszágot.

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

$$r_0 = A e^{-\frac{E_A}{RT}} \prod_{i=1}^m [\text{A}_i]_0^{\beta_i}. \quad (3)$$

A reakciósebesség definícióját az i -edik részecskére alkalmazva a differenciálhányadost a differenciahányadossal közelítjük, azaz

$$r_0 \approx \frac{1}{v_i} \frac{\Delta[\text{A}_i]}{\Delta t}, \quad (4)$$

így az opálösszási idő fordítottan arányos a kezdeti reakciósebességgel. A kísérlet során csak a hőmérsékletet változtatjuk, míg a koncentrációkat állandón tartjuk, ezért az Arrhenius-egyenlet miatt az opálösszási idő reciproka változik exponenciálisan a hőmérséklettel. A természetes alapú logaritmust felhasználva az alábbi egyenlethez jutunk:

$$\ln \frac{1}{(\Delta t/s)} = C - \frac{E_A}{RT} = C - \frac{E_A}{R} T^{-1}, \quad (5)$$

ahol

$$C = \ln(A/M^{1-\beta_s-1}) + \sum_{j=1}^m \beta_j \ln([A_j]/M) - \ln \frac{(\Delta[\text{A}_i]/M)}{v_i} \quad (6)$$

Így tehát $\ln(1/(\Delta t/s))$ -t ábrázolva a termodinamikai hőmérséklet reciprokának (T^{-1}) függvényében a kapott egyenes meredekségéből az aktiválási energia számítható. A kísérletek során a tiokénsavat *in situ* állítjuk elő nátrium-tioszulfát- és kénsavoldat elegyítésével, és a képződése pillanatszerűnek tekinthető.

Szükséges eszközök

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

A gyakorlat kivitelezése

1. Pipetázzon a kisebb főzőpohárba 10 cm³ térfogatú 0,02 mol/dm³ koncentrációjú nátrium-tioszulfát-oldatot, valamint egy kémcsőbe 10 cm³ térfogatú 0,1 mol/dm³ 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 opálosodás 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 ($\theta/^\circ\text{C}$).

Tippek: Ha nem biztos benne, hogy mit kell észlelni és az első alkalommal elvéti, akkor ismételje 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 ismételje meg további négy hőmérsékleten. Ügyeljen arra, hogy két-két mérés között kb. 10 °C hőmérséklet-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). 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 az (5) egyenlet szerint Excel-ben. A mérési pontokra illesszen egyenest. Az egyenes meredekségéből az aktiválási energia $-R$ -rel történő szorzással számítható.