Wyznaczenie stałej szybkości reakcji utleniania jonów tiosiarczanowych jonami żelaza(III) bez katalizatora i w obecności jonów Cu2+

**Cel ćwiczenia**

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie stałej szybkości reakcji utleniania jonów tiosiarczanowych jonami żelaza(III).

Wprowadzenie:

Według najbardziej ogólnej definicji szybkość reakcji można wyrazić jako pochodną postępu reakcji chemicznej (a więc zmiany reagentów) po czasie:



gdzie: νi – współczynnik stechiometryczny i-tego reagenta

ni – liczba moli i-tego reagenta

Postęp reakcji jest taki sam dla wszystkich reagentów, a ponieważ liczba moli jest różna dla różnych reagentów w definicji należy uwzględnić współczynnik stechiometryczny danego reagenta. Jeżeli reakcja zachodzi w stałej objętości to można przedstawić szybkość reakcji jako zmianę stężenia dc danego reagenta w przedziale czasu (t, t+dt):

 [mol/dm3 ·s]

Ponieważ przyjęto, że szybkość reakcji ma zawsze wartość dodatnią, więc w zależności od tego czy jest rozważana jako ubytek substratu czy przyrost stężenia produktu w równaniu (1) pojawia się znak – lub +.

Na drodze doświadczeń wykazano, że szybkość reakcji chemicznych można przedstawić jako funkcję stężeń reagentów. I tak dla reakcji o równaniu:

A + B → C + D (2)

można zapisać równanie kinetyczne postaci:

V = k · c · c · c · c (3)

gdzie: k – stała szybkości reakcji zależna od temperatury

 - rząd reakcji ze względu kolejno na substancję A, B, C i D

Całkowity rząd reakcji jest sumą wykładników potęgowych:

n =  

Wartości współczynników potęgowych wyznacza się eksperymentalnie, czasami są one równe współczynnikom stechiometrycznym przy odpowiednich reagentach w równaniu reakcji, chociaż najczęściej tak nie jest. Rząd reakcji może przyjmować wartości dodatnie, ujemne, całkowite, ułamkowe lub zero(głównie w reakcjach heterogenicznych). Pojęciem często mylonym z rzędem reakcji jest cząsteczkowość. Termin ten określa liczbę cząsteczek uczestniczących w elementarnej przemianie chemicznej. A zatem dla reakcji zapisanej w sposób sumaryczny za pomocą równania stechiometrycznego, która w rzeczywistości może przebiegać przez szereg przemian elementarnych cząsteczkowość nie jest równa sumie współczynników stechiometrycznych w równaniu reakcji. Tylko w przypadku reakcji biegnących jednoetapowo suma współczynników stechiometrycznych i cząsteczkowość pokrywają się.

Poniżej przedstawiono najprostsze równania opisujące reakcję rzędu pierwszego.

Szybkość reakcji pierwszego rzędu jest wprost proporcjonalna do chwilowego stężenia substratu A(dla równania reakcji 2):

V =  = ==  = k · c (5)

Zakładając νA = 1:

 = k · cA (6)

Rozdzielając zmienne i całkując obustronnie:

lncA = -kt + const (7)

dla t = 0 cA = a, a więc stała const = lna

ln= -kt (8)

2,303 log= kt (9)

log cA = log a - t (10)

Zależność ta jest funkcją typu y = ax + b. Na jej podstawie można sporządzić wykres log cA = f(t), gdzie ze współczynnika nachylenia prostej można wyznaczyć stałą szybkości reakcji k Równanie reakcji I-go rzędu można przedstawić również biorąc: a - cA = x, wówczas cA = a – x, co daje wyrażenie na szybkość reakcji postaci:

 (11)

co po całkowaniu i przekształceniu daje wyrażenie na stałą szybkości reakcji postaci:

k =  (12)

Cechami charakterystycznymi reakcji I rzędu są:

* Wykładnicze zmiany stężeń reagentów
* Wymiarem stałej szybkości reakcji I-szego rzędu jest [s-1]
* Stała szybkości reakcji nie zależy od stężenia

W kinetyce używa się czasami pojęcia czas połowicznej przemiany τ. Jest to czas po którym cA = x = a/2. Dla reakcji pierwszego rzędu na podstawie wzorów (10) i (12) otrzymuje się wyrażenie:

τ =  [s] (13)

Stała szybkości reakcji k jest związana z temperaturą T zależnością (1889 S. Arrhenius):

 (14)

gdzie: E – stała mająca wymiar J·mol-1 zwana

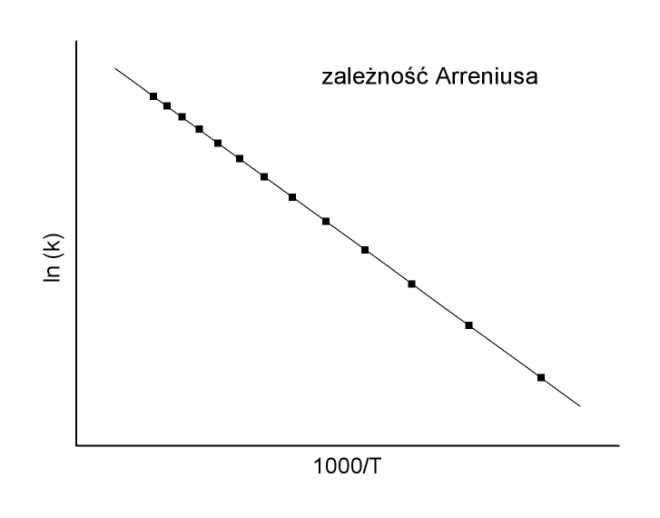
R – stała gazowa

Po scałkowaniu otrzymujemy równanie:

 (15)

Przy czym lnA (A=const) jest stałą całkowania.

Na podstawie równania Arreniusa można sporządzić wykres log(k) = f(T) gdzie ze współczynnika nachylenia prostej można wyznaczyć stałą przed ekspotencjalną A, natomiast z osi rzędnych odczytać wartość energii aktywacji. Przykładowy wykres przedstawiający zależność Arreniusa znajduje się poniżej.



Z równania (15) otrzymuje się najbardziej znaną postać równania Arrheniusa:

 (16)

Wzór ten nazywany jest równaniem Arrheniusa, a wielkość E – energią aktywacji (często oznaczana jest jako Ea). Według tego równania lnk jest liniową funkcją temperatury, natomiast czynnik przedeksponencjalny oraz energii aktywacji powinny być niezależne od temperatury. W rzeczywistości jest to jednak bardzo dobre przybliżenie, które można często stosować do celów praktycznych. Zależność ta jest spełniona dla reakcji elementarnych i tylko dla takich reakcji Ea ma jasno określony sens fizyczny. Dla reakcji złożonych zależność ta nie jest spełniona. Doświadczalna (obserwowana) energia aktywacji jest funkcją energii aktywacji składowych procesów elementarnych. Dlatego też może się zdarzyć, że wartość stałej szybkości reakcji k maleje ze wzrostem szybkości temperatury ( przynajmniej w pewnych zakresach wartości temperatury) a wiec formalnie energia aktywacji może wówczas przyjmować wartości ujemne.

Wartości energii aktywacji reakcji mieszczą się głównie w przedziale: 50-250kJ·mol-1.

Wartość doświadczalnej energii aktywacji można wyznaczyć na podstawie znajomości wartości stałej szybkości reakcji k1 i k2 w dwu temperaturach odpowiednio T1 i T2. W tym celu wystarczy skorzystać ze wzoru (14) i przekształcić go do postaci:

 (17)

Reakcję, której dotyczy powyższe ćwiczenie można przedstawić za pomocą sumarycznego równania:

Fe3+ + S2O32- → Fe2+ + 1/2S4O62-

Reakcja ta przebiega w dwu etapach:

Fe3+ + S2O32- → FeS2O3+ (etap powolny)

FeS2O3+ → Fe2+ + 1/2S4O62- (etap szybki)

Ponieważ o szybkości reakcji decyduje jej najwolniejszy etap można zapisać równanie kinetyczne:



Oznaczając stężenia początkowe oraz , natomiast stężenie produktu reakcji FeS2O3+ w czasie *t* jako *x* otrzymuje się:



co daje po scałkowaniu równanie:



Zastosowanie odpowiedniego katalizatora spowoduje przyspieszenie reakcji. Ze względu na to, że etap pierwszy jest etapem determinującym całkowitą szybkość reakcji należy szukać katalizatora dla tego etapu. Jednym z takich katalizatorów są jony miedzi(Cu2+), których działanie polega na tworzeniu nietrwałych kompleksów z jonami tiosiarczanowymi, które reagują z jonami żelaza Fe3+ łatwiej niż same jony tiosiarczanowi.

Szybkość reakcji jonów Cu2+ jest proporcjonalna do ich stężenia w roztworze i można ja opisać równaniem kinetycznym:



Ze względu na zastosowaną w ćwiczeniu metodę pomiaru zmian stężenia reagentów (pomiar kolorymetryczny), jony Fe3+ przeprowadza się za pomocą rodanku potasu w barwne (krwistoczerwone) kompleksy o wzorze ogólnym Fe(SCN)x. Zabieg taki można zastosować, ponieważ żelazo(III) zawarte w kompleksach reaguje z tą samą szybkością z Na2S2O­3 co jony Fe3+ .

Przyrządy i odczynniki:

Spektrofotometr VIS, 5 kolbek miarowych 50cm3, 2 pipety 10cm3, 1 pipeta 5cm3

odczynniki: 2,3·10-2M FeCl3 , 0,25M KSCN, 6·10-3M Na2S2O­3, 5·10-5M CuSO4

Wykonanie ćwiczenia

1. Wykonanie krzywej wzorcowej dla roztworów Fe(SCN)3.

Z roztworu podstawowego FeCl3 o stężeniu 2,3·10-2M przygotować roztwór o stężeniu 4,6·10-3M. Do pięciu kolb miarowych o pojemności 50cm3 wlać: 5, 4, 4, 2, 1 cm3 tego roztworu i dodać po 10cm3 0,25M roztworu KSCN. Uzupełnić wodą destylowana do kreski. Obliczyć stężenie jonów Fe3+  w sporządzonych roztworach. Zmierzyć absorpcję przy długości fali 465μm stosując wodę destylowaną jako odnośnik. Wyniki umieścić w tabeli 1.

Tabela 1.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Lp. | Objętość roboczego r-ru FeCl3 [cm3] | Stężenie cFe3+ [mol·dm3] | absorpcja |
|  |  |  |  |

Sporządzić wykres w układzie A=f(cFe3+).

1. Do kolby o pojemności 50cm3 wlać kolejno 5cm3 4,6·10-3M r-ru FeCl3, 10cm3 0,25M roztworu KSCN oraz 10cm3 r-ru Na2S2O3 o stężeniu 6·10-3mol·dm3 i uzupełnić do kreski wodą destylowaną. Całość wymieszać.

Pomiar absorpcji wykonać natychmiast po wymieszaniu r-ru, następnie po 5, 10 minutach i dalej co 10minut w ciągu godziny. Czas przebiegu reakcji należy liczyć od momentu pierwszego odczytu wartości absorpcji.

1. Przeprowadzić równolegle pomiary dla reakcji z katalizatorem przygotowując mieszaninę analogicznie jak w pkt. 2 i dodając do r-ru 5cm3 5·10-5M CuSO4 bezpośrednio po dodaniu KSCN. Wyniki podać w tabeli 2.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Lp. | Czas **t** | Absorpcja **A** | Stężenie żelaza Fe3+  w chwili ”**t**”  cFe3+= **b-x** | Stężenie tiosiarczanu w chwili „**t**”  **a-x** | Stężenie katalizatora | Stała szybkości reakcji **k** |
|  |  |  |  |  |  |  |

Obliczyć wartości stałej szybkości reakcji dla poszczególnych okresów przebiegu reakcji a następnie wyznaczyć wartość średnią k. Podobne obliczenie wykonać dla reakcji z katalizatorem k’.

1. Sporządzić wykresy zależności stężenia produktów obu reakcji od czasu jej trwania.

Zagadnienia do opracowania:

1. Kinetyka reakcji chemicznych zerowego, pierwszego i drugiego rzędu.
2. Stała szybkości reakcji i jej zależność od temperatury, czas połowicznej przemiany.
3. Zakresy widma i metody oznaczania w danym zakresie.
4. Widma absorpcyjne, przejścia elektronowe.
5. Prawa absorpcji.
6. Związki kompleksowe

# Literatura

1. K.Pigoń, *Chemia Fizyczna*, PWN W-wa 1980

2. S.Bursa, *Chemia fizyczna*, PWN W-wa 1979

3. J.Minczewski, Z.Marczenko, *Chemia Analityczna*, Tom 3, PWN, W-wa 1987