

10. vježba**KEMIJSKA KINETIKA II****Kinetika oksidacije jodida željezovim(III) ionima****SVRHA RADA**

Upoznavanje metode početnih brzina za određivanje zakona brzine reakcije primjenom pristupa pomoću satne reakcije.

ZADATAK

Odrediti zakon brzine reakcije oksidacije jodida željezovim(III) ionima i odgovarajući koeficijent brzine reakcije.

UVOD

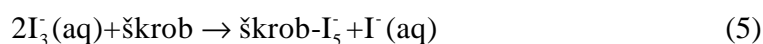
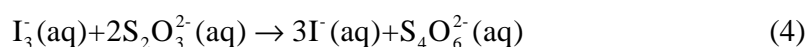
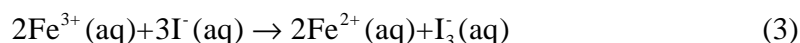
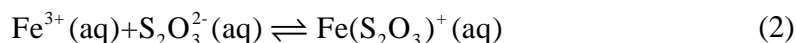
Ovdje će biti dan samo kratak pregled pojmova i kemijskih reakcija koji su usko povezani uz svrhu i zadatak ove vježbe, dok se definicije osnovnih pojmova kemijske kinetike mogu naći u prikazu teorijske osnovice za vježbu Kemijska kinetika I.

U satnoj reakciji (engl. *clock reaction*) kemijska promjena postaje vidljiva tek kada reakcija dođe do određenog stupnja. Takva reakcija obuhvaća tri koraka: u prvom iz reaktanata relativno sporo nastaje međuprodukt (T), drugi predstavlja vrlo brzu potrošnju tog međuprodukta u reakciji s limitirajućim reagensom (L), dok treći korak uzrokuje promjenu boje reakcijske smjese nakon što je potrošen limitirajući reagens. To se može prikazati sljedećim jednadžbama:



Početna reakcijska smjesa sadrži reaktante A i B te limitirajući reagens L i indikator I. Nastala kemijska vrsta S odašilje signal, odnosno odgovorna je za promjenu boje.

Oksidacija jodida željezovim(III) ionima u kiselom mediju reakcija je koja se lako može prevesti u satnu reakciju. Pri tome se kao limitirajući reagens koristi natrijev tiosulfat (prisutan u znatno manjoj količini u odnosu na željezove(III) i jodidne ione), dok kao indikator služi škrob. Kemijske promjene u toj satnoj reakciji mogu se opisati sljedećim jednadžbama:



Uočite da reverzibilna reakcija (2) nije uključena u opću shemu satne reakcije (1). Kompleks $\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)^+$ koji nastaje tom reakcijom ljubičasto je obojen, dok je kompleks škroba i pentajodidnog iona vrlo intenzivne tamnoplave boje. Reakcija se pokreće miješanjem bezbojne otopine željezova(III) nitrata s također bezbojnom otopinom koja sadrži natrijev tiosulfat, kalijev jodid i škrob. Odmah nakon miješanja, željezovi(III) ioni kompleksiraju tiosulfatne ione pri čemu nastaje $\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)^+$ što otopini daje ljubičastu boju. Preostali željezovi(III) ioni oksidiraju jodidne ione te daju trijodidne ione koji odmah reagiraju s tiosulfatom. Kako se koncentracija Fe^{3+} iona u reakcijskoj smjesi smanjuje, ljubičasti se kompleks raspada dajući slobodne tiosulfatne ione potrebne za reakciju s trijodidom. Pri tome ljubičasta boja otopine postupno blijedi. Taj slijed reakcija odvija se sve dok se ne potroše svi tiosulfatni ioni (prisutni u maloj količini), kada se otopina potpuno obezboji. Tada trijodidni ioni brzo reagiraju sa škrobom stvarajući kompleks škrob- I_5^- što rezultira naglim tamno plavim obojenjem otopine.

Kinetiku reakcije prevedene u satnu reakciju može se istražiti metodom početnih brzina pri čemu se jednostavno mjeri vrijeme proteklo od miješanja reaktanata do nagle promjene boje otopine, odnosno do potpunog utroška limitirajućeg reagensa.

Brzina oksidacije jodida željezovim(III) ionima može se definirati kao:

$$v = -\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} \quad (6)$$

a početna brzina te reakcije može se aproksimirati izrazom:

$$v_0 \approx -\frac{\Delta[\text{Fe}^{3+}]}{\Delta t} \quad (7)$$

gdje je $\Delta[\text{Fe}^{3+}]$ promjena koncentracije željezovih(III) iona u početnom periodu reakcije Δt . Ako je Δt ujedno i period koji mjerimo, tada vrijedi da je $\Delta[\text{Fe}^{3+}]$ smanjenje koncentracije željezovih(III) iona do trenutka kada se u potpunosti potroši limitirajući reagens, odnosno tiosulfatni ioni. Stoga iz stehiometrije reakcije proizlazi:

$$-\Delta[\text{Fe}^{3+}] = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 \quad (8)$$

gdje je $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0$ početna koncentracija tiosulfata.

Iz jednadžbi (7) i (8) slijedi:

$$v_0 \approx \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0}{\Delta t} \text{ ili } v_0 \approx \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0}{t} \quad (9)$$

Relacija (9) vrijedi uz uvjet da je početna koncentracija tiosulfata dovoljno niska u odnosu na željezove(III) i jodidne ione. U tom je slučaju doseg reakcije (3) u vremenu Δt malen, pa se kvocijent $\Delta[\text{Fe}^{3+}]/\Delta t = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0/\Delta t$ može smatrati zadovoljavajućom aproksimacijom početne brzine reakcije što omogućuje određivanje te veličine mjerenjem vremena potrebnog za naglo obojenje otopine, Δt . Treba reći da početna koncentracija tiosulfata utječe na vrijednost Δt , no brzina reakcije (3) ne ovisi o toj koncentraciji (tiosulfat je samo limitirajući reagens u proučavanoj satnoj reakciji).

Pretpostavimo da zakon brzine reakcije (3) možemo napisati kao:

$$v = k [\text{Fe}^{3+}]^x [\text{I}^-]^y \quad (10)$$

gdje su x i y parcijalni redovi reakcije s obzirom na Fe^{3+} , odnosno I^- .

U skladu s izrazom (10), za početnu brzinu možemo napisati:

$$v_0 = k [\text{Fe}^{3+}]_0^x [\text{I}^-]_0^y \quad (11)$$

odnosno uzevši u obzir jednadžbu (9):

$$\frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0}{\Delta t} = k [\text{Fe}^{3+}]_0^x [\text{I}^-]_0^y \quad (12)$$

ili

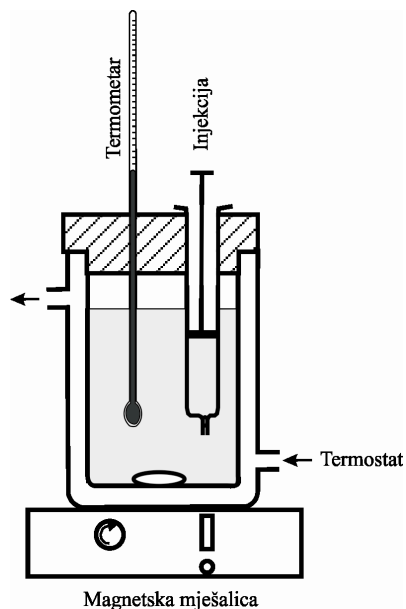
$$\Delta t = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0}{k [\text{Fe}^{3+}]_0^x [\text{I}^-]_0^y} \quad (13)$$

Logaritmiranjem gornje relacije dobiva se:

$$\ln \Delta t = \ln \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0}{k} - x \ln [\text{Fe}^{3+}]_0 - y \ln [\text{I}^-]_0 \quad (14)$$

Mjerenjem ovisnosti Δt o koncentraciji jednog reaktanta, dok se početna koncentracija drugog drži stalnom, može se na jednostavan način odrediti red reakcije s obzirom na reaktant čija se koncentracija varira. Jednadžba (14) predviđa linearnu ovisnost $\ln \Delta t$ o $\ln [\text{Fe}^{3+}]_0$, odnosno $\ln [\text{I}^-]_0$. Iz nagiba odgovarajućih pravaca mogu se odrediti parcijalni redovi reakcije x , odnosno y , a iz odsječaka na ordinati moguće je izračunati konstantu brzine reakcije, k . Do istih se podataka može doći i nelinearnom regresijskom analizom ovisnosti Δt o $[\text{Fe}^{3+}]_0$, odnosno $[\text{I}^-]_0$, koja je dana jednadžbom (13).

IZVEDBA EKSPERIMENTA



Slika 1. Aparatura za ispitivanje brzine oksidacije jodida željezovim(III) ionima.

Sve otopine pripremljene su u vodenoj otopini HNO_3 ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) i KNO_3 ($c = 0,4 \text{ mol dm}^{-3}$) da bi se spriječila hidroliza željeza(III) te da bi se ionska jakost održavala stalnom tijekom reakcije ($I_c \approx 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$).

1) Utjecaj iona Fe^{3+} na brzinu oksidacije jodida željezovim(III) ionima

Potrebne otopine:

A	B	C
$0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3$	$0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3$	$0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3$
$0,4 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KNO}_3$	$0,4 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KNO}_3$	$0,4 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KNO}_3$
$0,05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3$	$2,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	
	$0,013 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KI}$	

Vodena otopina škroba ($w = 2 \%$).

Postupak:

- i) Na termostatu se podesi temperatura 25 °C.
- ii) U reakcijsku posudu ulije se 55 mL otopine B i 300 μL 1 % otopine škroba, ubaci se magnet i uključi magnetska miješalica.
- iii) U čaši od 10 mL miješanjem odgovarajućeg volumena otopine A i odgovarajućeg volumena otopine C pripremi se 7 mL otopine $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ željene koncentracije. Dobro je da je koncentracija željezova(III) nitrata u reakcijskoj smjesi između 0,5 mmol dm^{-3} i 4 mmol dm^{-3} (ukupan volumen reakcijske smjese je 60 mL, a dodati će se 5 mL pripremljene otopine $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$).
- iv) U injekciju za dodavanje uzorka uvuče se 5 mL pripremljene otopine $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. U vrh injekcije uvuče se mjehurić zraka koji sprečava miješanje reaktanata prije željenog početka reakcije.
- v) Injekcija i reakcijska posuda termostatiraju se dok se temperatura ne ustali.
- vi) Reakcija započinje ispuštanjem otopine iz injekcije u reakcijsku posudu. Istovremeno se uključi zaporni sat. Promatra se reakcijska smjesa i u tablicu zabilježi vrijeme nagle promjene boje u tamno plavu.

*Napomena: zbog niske koncentracije tiosulfatnih iona obojenje u ljubičasto nije vidljivo već je potrebno zabilježiti prvu pojavu plave boje koja nastaje reakcijom joda sa škrobom.

Postupak se ponovi za 5 do 7 koncentracija $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

2) Utjecaj iona Γ na brzinu reakcije oksidacije jodida željezovim(III) ionima

Potrebne otopine:

A	C	D	E
0,1 mol dm^{-3} HNO_3	0,1 mol dm^{-3} HNO_3	0,1 mol dm^{-3} HNO_3	0,1 mol dm^{-3} HNO_3
0,4 mol dm^{-3} KNO_3	0,4 mol dm^{-3} KNO_3	0,4 mol dm^{-3} KNO_3	0,4 mol dm^{-3} KNO_3
0,05 mol dm^{-3} $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$		2,4 $\times 10^{-2}$ mol dm^{-3} $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,2 mol dm^{-3} KI

Vodena otopina škroba ($w = 2\%$).

Postupak:

- i) Na termostatu se podesi temperatura 25 °C.
- ii) U reakcijsku posudu ulije se 500 μL otopine D, 500 μL 1 % otopine škroba.
- iii) Izračunaju se potrebni volumeni otopina C i E tako da koncentracija kalijeva jodida u reakcijskoj smjesi bude između 1 mmol dm^{-3} i 10 mmol dm^{-3} . Zbroj volumena otopine C i E treba biti 55 mL, a ukupan volumen reakcijske smjese je 61 mL.
- iv) U reakcijsku posudu uliju se otopine C i E.
- v) Ubaci se magnet i uključi magnetska miješalica.
- vi) U injekciju za dodavanje uzorka uvuče se 5 mL otopine A. U vrh injekcije uvuče se mjehurić zraka koji sprečava miješanje reaktanata prije željenog početka reakcije.
- vii) Injekcija i reakcijska posuda termostatiraju se dok se temperatura ne ustali.
- viii) Reakcija započinje ispuštanjem otopine iz injekcije u reakcijsku posudu. Istovremeno se uključi zaporni sat. Promatra se reakcijska smjesa i u tablicu zabilježi vrijeme promjene boje u tamno plavu.

Postupak se ponovi za 5 do 7 koncentracija KI.

PRIKAZ I OBRADA MJERNIH PODATAKA

Rezultati mjerenja prikazuju se tablično i grafički kao ovisnost Δt o koncentracijama reaktanata ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ i KI) i ovisnost $\ln \Delta t$ o $\ln [\text{Fe}^{3+}]_0$ odnosno o $\ln [\text{I}^-]_0$.

Parcijalni redovi reakcije s obzirom na Fe^{3+} i I^- određuju se iz grafičkog prikaza ovisnosti $\ln(\Delta t)$ o $\ln [\text{Fe}^{3+}]_0$, odnosno $\ln(\Delta t)$ o $\ln [\text{I}^-]_0$, prema jednadžbi (14).

Koeficijent brzine reakcije određuje se iz istog prikaza uz poznati zakon brzine reakcije.