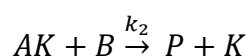
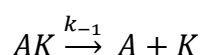
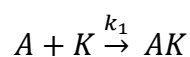


Wyznaczanie stałej szybkości reakcji utleniania jonów tiosiarczanowych jonami żelaza(III) bez katalizatora oraz w obecności jonów miedzi(II)

Kinetyka katalitycznych reakcji homogenicznych

Katalityczne reakcje homogeniczne zachodzą w kilku etapach. Na początku następuje przyłączenie katalizatora do substratu, a na końcu katalizator zostaje zregenerowany. Substraty ulegają przemianie w produkty. Katalizator tworzy z substratami produkty przejściowe, łatwo wchodzące w dalsze reakcje. Wynikiem tego jest przyspieszenie reakcji w porównaniu z reakcją zachodzącą bez udziału katalizatora. Jeżeli w jednofazowym układzie dwucząsteczkowa reakcja $A + B \xrightarrow{k} P$ zachodzi przy udziale katalizatora K, to jej mechanizm można przedstawić jako:



gdzie AK oznacza cząsteczkę powstałą z połączenia A i K. Stosując przybliżenie stanu stacjonarnego:

$$\frac{d[AK]}{dt} = k_1[A][K] - k_{-1}[AK] - k_2[AK][B] = 0$$

Stężenie katalizatora w czasie t wynosi, $[K] = [K]_0 - [AK]$, gdzie $[K]_0$ oznacza początkowe stężenie katalizatora.

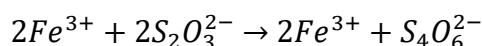
Równanie kinetyczne rozważanej reakcji przyjmuje zatem postać:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[AK][B] = \frac{k_1 k_2 [A][B][K]_0}{k_1 [A] + k_{-1} + k_2 [B]}$$

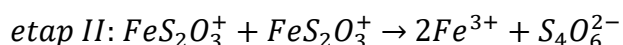
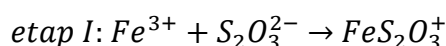
Z równania tego wynika, że szybkość homogenicznej reakcji katalitycznej jest wprost proporcjonalna do stężenia katalizatora, które jest znacznie mniejsze niż stężenia pozostałych reagentów.

Mechanizm i kinetyka reakcji utleniania jonów tiosiarczanowych jonami żelaza(III)

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie stałej szybkości reakcji utleniania jonów tiosiarczanowych jonami żelaza(III). Przebieg tej reakcji można przedstawić sumarycznym równaniem:



W rzeczywistości mechanizm reakcji jest zdecydowanie bardziej skomplikowany. W najprostszym ujęciu można go przedstawić w postaci dwóch reakcji:



Ponieważ o szybkości całego procesu decyduje etap najwolniejszy, dlatego sumaryczna szybkość reakcji jest określona przez szybkość etapu I. Jak dowodzą dane doświadczalne jest to reakcja drugiego rzędu, przynajmniej w początkowym okresie biegu reakcji. Równanie kinetyczne ma więc postać:

$$-\frac{d[Fe^{3+}]}{dt} = -\frac{d[S_2O_3^{2-}]}{dt} = k[Fe^{3+}][S_2O_3^{2-}]$$

Gdzie: $[Fe^{3+}]$ i $[S_2O_3^{2-}]$ to stężenia obu jonów w chwili t , zaś k to stała szybkości reakcji. Scałkowanie tego równania prowadzi do zależności umożliwiającej graficzne wyznaczenie stałej szybkości reakcji:

$$\frac{1}{[Fe^{3+}]_0 - [S_2O_3^{2-}]_0} \ln \frac{[Fe^{3+}] \cdot [S_2O_3^{2-}]_0}{[Fe^{3+}]_0 \cdot [S_2O_3^{2-}]} = kt$$

Reakcja jonów żelaza(III) z jonami tiosiarczanowymi katalizowana jest przez jony miedzi(II). Szybkość reakcji w obecności jonów miedzi jest proporcjonalna do ich stężenia, równanie kinetyczne przyjmuje więc postać:

$$-\frac{d[Fe^{3+}]}{dt} = -\frac{d[S_2O_3^{2-}]}{dt} = k[Cu^{2+}][Fe^{3+}][S_2O_3^{2-}]$$

Ponieważ stężenie katalizatora podczas reakcji jest stałe, iloczyn stałej szybkości k i stężenia jonów miedzi(II) też jest stały, można więc wstawić w jego miejsce wartość k_0 i uprościć równanie kinetyczne:

$$-\frac{d[Fe^{3+}]}{dt} = -\frac{d[S_2O_3^{2-}]}{dt} = k'[Fe^{3+}][S_2O_3^{2-}]$$

Postęp reakcji śladowy jest poprzez pomiar stężenia jonów żelaza(III), które tworzą barwny związek kompleksowy z jonami tiocyjanianowymi (rodankowymi) dodanymi do mieszaniny reakcyjnej. Barwa tego kompleksu jest intensywnie brunatna, a w miarę biegu reakcji ubywa jonów żelaza(III) reagujących z jonami tiosiarczanowymi i roztwór staje się coraz bledszy. Stężenie kompleksu określane jest metoda spektrofotometryczna poprzez pomiar absorbancji roztworu. Roztwór jonów żelaza(III) powinien być lekko zakwaszony HCl, aby uniknąć hydrolizy tych jonów. Wartość pH tego roztworu powinna wynosić około 2,5.

Wykonanie ćwiczenia

Aparatura i szkło laboratoryjne:

- a) 2 kolbki miarowe 50 cm³
- b) 5 kolbek miarowych 25 cm³
- c) 3 pipety jednomiarowe 10 cm³
- d) mikropipeta 5 cm³
- e) 2 kuwety pomiarowe polipropylenowe o grubości 1 cm
- f) spektrofotometr jednowiązkowy
- g) stoper

Odczynniki:

- a) 2,3×10⁻³ M FeCl₃ zakwaszony HCl (pH = 2,5)
- b) 6×10⁻³ M Na₂S₂O₃
- c) 5×10⁻⁵ M CuSO₄
- d) 0,25 M KSCN

Sposób postępowania:

1. Przed przystąpieniem do wykonania ćwiczenia włączyć spektrofotometr celem nagrzania się lampy.
2. Sporządzić serie wzorców: do 5 kolbek miarowych o pojemności 25 cm³ dodać kolejno 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 cm³ roztworu FeCl₃ oraz po 5 cm³ roztworu KSCN. Uzupełnić wodą destylowaną do kreski i dokładnie wymieszać.
3. Ustawić na spektrofotometrze długość fali przyciskami ◀▶ obok symbolu źródła światła (☀) na 465 nm. Napełnić kuwetę pomiarową wodą destylowaną, umieścić w uchwycie spektrofotometru i (po dokładnym zamknięciu komory pomiarowej) wyzerować przyrząd naciskając przycisk ZERO. Upewnić się, że odczyt absorbancji wskazuje wartość 0.
4. Napełnić kuwetę pomiarową roztworami wzorcowymi w kolejności rosnącego stężenia i zmierzyć wartość absorbancji przy zadanej długości fali. Etap ten, wraz z etapem 2 można (za zgodą prowadzącego) wykonać wspólnie.
5. Przygotować mieszaninę reakcyjną: do kolby miarowej o pojemności 50 cm³ wlać po 10 cm³ roztworów FeCl₃, KSCN i Na₂S₂O₃. W momencie rozpoczęcia dodawania roztworu tiosiarczanu uruchomić stoper. Dopełnić roztwór wodą destylowaną do kreski, dokładnie wymieszać i przenieść do kuwety pomiarowej, która należy umieścić w uchwycie spektrofotometru.
6. Dokonać pomiaru wartości absorbancji przy zadanej długości fali co 5 minut przez 60 minut.
7. Przygotować mieszaninę katalityczną: do kolby miarowej o pojemności 50 cm³ wlać po 10 cm³ roztworów FeCl₃ i KSCN oraz 2-5 cm³ roztworu CuSO₄ (wg wskazań prowadzącego). Następnie dodać 10 cm³ roztworu Na₂S₂O₃. W momencie rozpoczęcia dodawania roztworu tiosiarczanu uruchomić stoper. Dopełnić roztwór wodą destylowaną do kreski, dokładnie wymieszać i przenieść do kuwety pomiarowej, którą należy umieścić w uchwycie spektrofotometru.
8. Dokonać pomiaru wartości absorbancji przy zadanej długości fali co 5 minut. Pomiary zakończyć, gdy wartość absorbancji spadnie poniżej 0,02 (tj. po ok. 25-30 minutach).

Opracowanie wyników

1. Sporządzić krzywa wzorcowa $A = f(Fe^{3+})$ i za pomocą regresji liniowej opartej na metodzie najmniejszych kwadratów wyznaczyć parametry tej zależności.
2. Posługując się krzywa wzorcowa wyznaczyć stężenia jonów żelaza(III) w czasie biegu reakcji katalizowanej i niekatalizowanej. Na podstawie wyznaczonych ilości przereagowanego żelaza(III) wyznaczyć stężenia jonów tiosiarczanowych w czasie biegu obu reakcji.

- a. Obliczanie aktualnego stężenia jonów żelazowych - na podstawie krzywej wzorcowej zależności: $A = f(Fe^{3+})$

$$[Fe^{3+}] = [Fe^{3+}]_0 - x$$

Gdzie:

$[Fe^{3+}]_0$ – początkowe stężenie jonów żelaza(III);

x – stężenie produktu reakcji

- b. Obliczanie aktualnego stężenia jonów tiosiarczanowych:

$$[S_2O_3^{2-}] = [S_2O_3^{2-}]_0 - x = [S_2O_3^{2-}]_0 - [Fe^{3+}]_0 + [Fe^{3+}]$$

Gdzie:

$[S_2O_3^{2-}]_0$ – początkowe stężenie jonów tiosiarczanowych

3. Wyniki zestawić w tabeli:

t	A [-]	$[Fe^{3+}]$ [mol/dm ³]	$[S_2O_3^{2-}]$ [mol/dm ³]	$C = \frac{1}{[Fe^{3+}]_0 - [S_2O_3^{2-}]_0} \ln \frac{[Fe^{3+}] \cdot [S_2O_3^{2-}]_0}{[Fe^{3+}]_0 \cdot [S_2O_3^{2-}]}$ [mol/dm ³] ⁻¹

4. Narysować zależność $C = f(t)$ i za pomocą regresji liniowej opartej na metodzie najmniejszych kwadratów wyznaczyć stałą szybkości reakcji katalizowanej i niekatalizowanej. Podać ich wartości wraz z niepewnością i jednostką.
5. Narysować wykres zależności $\frac{1}{C_{Fe^{3+}}} = f(t)$ aby udowodnić II-go rzędu powyzszej reakcji.

6. Na podstawie uzyskanych wartości stałych szybkości dla innych ilości Cu^{2+} (wyniki pozostałych studentów w grupie) narysować zależność $k = f(\text{Cu}^{2+})$
7. Wyciągnąć wnioski dotyczące wpływu katalizatora i jego stężenia na szybkość badanej reakcji.

Literatura

1. P. W. Atkins, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 2007.
2. K. Pigoń, Z. Ruziewicz, Chemia fizyczna. Tom 1, PWN, Warszawa 2005.
3. F. M. Page, The ferric thiosulphate reaction. Part 3.—the mechanism of the reaction. Trans. Faraday Soc., 56 (1960) 398-406.