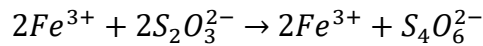


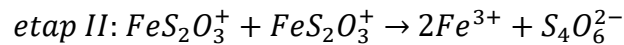
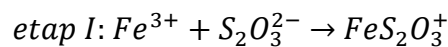
## KINETYKA UTLENIANIA JONÓW TIOSIARCZANOWYCH(VI) JONAMI ŻELAZA(III).

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 ślędzony 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.