



ΠΕΙΡΑΜΑ 3 ΧΗΜΙΚΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ
(ΧΚ3)

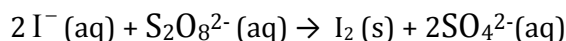
Τίτλος Πειράματος:
ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΤΟΥ
ΙΟΝΤΟΣ ΙΩΔΙΟΥ ΑΠΟ ΤΟ ΥΠΕΡΘΕΙΪΚΟ ΙΟΝ



Η ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΟΥ ΙΟΝΤΟΣ ΙΩΔΙΟΥ ΑΠΟ ΤΟ ΥΠΕΡΘΕΙΪΚΟ ΙΟΝ



Στο παρόν πείραμα μελετάμε την κινητική της αντίδρασης της οξείδωσης του ιόντος ιωδίου προς στοιχειακό ιώδιο από το υπερθειικό ιόν:



Το $\text{I}_2 (\text{s})$ αντιδρά με το $\text{I}^- (\text{aq})$ κι έτσι σχηματίζεται το ευδιάλυτο σύμπλοκο ιόν I_3^- . Τελικά έχουμε:



Για την αντίδραση αυτή ο πειραματικός νόμος ταχύτητας έχει τη μορφή:

$$r = - \frac{d(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}{dt} = k(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})^m (\text{I}^-)^n \quad (2)$$



ΠΡΟΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ: Πειραματικός νόμος ταχύτητας, τάξη αντίδρασης, εξίσωση του Arrhenius, ιοντική ισχύς, εξίσωση Debye-Hückel, δείκτης άμυλο, EDTA.



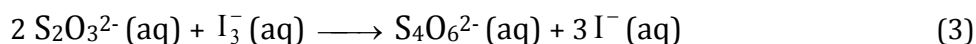
ΣΚΟΠΟΣ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

Ζητείται να προσδιοριστεί η επίδραση διαφόρων παραγόντων όπως η συγκέντρωση, η θερμοκρασία, η καταλυτική δράση και η ιοντική ισχύς στην ταχύτητα της οξείδωσης του I^- από $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.



ΣΥΝΤΟΜΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΑΡΧΗΣ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

Για να προσδιορίσουμε την ποσότητα $\Delta(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ εισάγουμε δύο πρόσθετες αντιδράσεις που και οι δύο έχουν την ιδιότητα ότι είναι πολύ ταχύτερες από αυτήν που μελετάμε. Οι αντιδράσεις αυτές είναι:





Αν μια μικρή σταθερή συγκέντρωση $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ υπάρχει σε κάθε αρχικό μείγμα που πρόκειται να αντιδράσει, θα καταναλώσει αμέσως μια σταθερή ποσότητα I_3^- που θα παραχθεί και το επιπλέον παραγόμενο I_3^- θα δώσει **απότομα έντονο χρωματισμό** σύμφωνα με την αντίδραση (4). Η εμφάνιση αυτού του χρώματος μπορεί να χρησιμεύσει ως ένδειξη ότι έχει παρέλθει ένα χρονικό διάστημα Δt κατά το οποίο η συγκέντρωση του υπερθειϊκού ιόντος έχει υποστεί μεταβολή. Ταυτόχρονα, η συγκέντρωση του $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ μάς δίνει τη ποσότητα του I_3^- σε Δt και κατά συνέπεια τη μεταβολή $\Delta(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$. Χημικά συστήματα που αντιδρούν με αυτόν τον τρόπο ονομάζονται **αντιδράσεις ωρολογίου** (clock reactions).



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΛΕΠΤΟΜΕΡΕΙΕΣ



ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Λόγω μεγάλης έκτασης του συνολικού πειράματος, η μία ομάδα θα εκτελέσει τα **πειράματα # 1-5**, ενώ η άλλη ομάδα θα μελετήσει την επίδραση της ιοντικής ισχύος (**πειράματα # 6-10**).



- Είναι ιδιαίτερα σημαντικό να μετρήσουμε τους όγκους του KI και του $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ με μεγάλη ακρίβεια.
- Για κάθε διάλυμα χρησιμοποιούμε ξεχωριστό σιφώνιο πλήρωσης.
- Το ποτήρι ζέσης στο οποίο τοποθετούμε τα διαλύματα πρέπει να είναι ΚΑΘΑΡΟ ΚΑΙ ΣΤΕΓΝΟ.
- Τι διάλυμα αμύλου πρέπει να είναι φρεσκοπαρασκευασμένο.



ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Υαλικά και σκεύη: Ογκομετρικές φιάλες 200 mL, σιφόνια πλήρωσης διαφόρων μεγεθών, ελαστικό πουάρ, ογκομετρικοί κύλινδροι 100 mL, κωνικές φιάλες 250 mL, ύαλοι ωρολογίου, σταγονόμετρα, γυάλινες ράβδοι.

Αντιδραστήρια



Τα διαλύματα πρέπει να είναι φρεσκοπαρασκευασμένα, γι' αυτό κάποια από αυτά θα τα παρασκευάσετε επί τόπου.

Απεσταγμένο νερό, KI (στερεό), KNO_3 (στερεό), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (στερεό), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (στερεό), $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (στερεό), EDTA 0,1 M, άμυλο 0,25%.



Τα διαλύματα του EDTA και του αμύλου είναι έτοιμα και φυλάσσονται στο ψυγείο από όπου θα τα πάρετε ή θα τα ζητήσετε από το προσωπικό).



ΚΑΝΟΝΕΣ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ

Αποφύγετε επαφών χρησιμοποιούμενων αντιδραστηρίων, και ιδιαίτερα του υπερθειικού οξέος $H_2S_2O_8$, με στόμα, δέρμα και μάτια. Μη χρησιμοποιείτε σιφώνιο αναρροφώντας με το στόμα – χρησιμοποιείτε γι' αυτό το ειδικό πουάρ. Σε περίπτωση επαφής, ξεπλύνετε αμέσως με άφθονο νερό βρύσης. Σε περίπτωση ατυχήματος να το αναφέρετε αμέσως σε υπεύθυνο του εργαστηρίου.

Απορρίψτε τα χρησιμοποιηθέντα αντιδραστήρια στις ειδικές σημασμένες φιάλες. Θα σας ενημερώσει γι' αυτές το προσωπικό του εργαστηρίου.



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Η παρασκευή των διαλυμάτων ακολουθεί τον επόμενο πίνακα:

# Πειράματος	KI 0,2M	KNO ₃ 0,2M	Άμυλο 0,25%	Na ₂ S ₂ O ₃ 0,01M	(NH ₄) ₂ SO ₄ 0,2M	EDTA 0,1M	Απεσταγμένο H ₂ O	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 0,2M
1	10mL	25mL	5mL	10mL	25mL	1 σταγόνα	να γίνουν 90mL	10mL
2	10mL	25mL	5mL	10mL	15mL	1 σταγόνα	να γίνουν 80mL	20mL
3	10mL	25mL	5mL	10mL	0	1 σταγόνα	να γίνουν 65mL	35mL
4	20mL	15mL	5mL	10mL	0	1 σταγόνα	να γίνουν 65mL	35mL
5	35mL	0	5mL	10mL	0	1 σταγόνα	να γίνουν 65mL	35mL

- 1) Παρασκευάζουμε το διάλυμα του πειράματος #1 όσο ακριβέστερα μπορούμε, προσθέτοντας τα επιμέρους συστατικά με τη σειρά που σημειώνεται στον πίνακα, εκτός από το διάλυμα του $(NH_4)_2S_2O_8$ που το τοποθετούμε χωριστά σε καθαρό ογκομετρικό κύλινδρο των 100 mL.
- 2) Μεταφέρουμε το μείγμα σε ΚΑΘΑΡΟ ΚΑΙ ΣΤΕΓΝΟ ποτήρι ζέσης. Τοποθετούμε το ποτήρι ζέσης πάνω σε άσπρο χαρτί ώστε η μεταβολή του χρώματος να παρατηρείται όσο το δυνατόν ευχερέστερα.

- 3) Όταν στη συνέχεια προσθέτουμε τα 10 mL $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ αρχίζουμε μέτρηση του χρόνου με χρονόμετρο ακριβείας. Ανακατεύουμε συνεχώς το μείγμα και σταματάμε το χρονόμετρο αμέσως με την εμφάνιση του έντονα μαύρου χρώματος σε ολόκληρο το αντιδρών μείγμα.
- 4) Σημειώνουμε τη θερμοκρασία και το χρόνο μέτρησης.

Επαναλαμβάνουμε τη διαδικασία και για τα άλλα τέσσερα πειράματα.



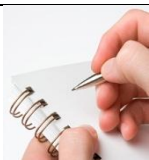
Είναι σημαντικό ότι όλα τα πειράματα διεξάγονται στην ίδια θερμοκρασία και για τον σκοπό αυτό πρέπει να χρησιμοποιείται λουτρό ύδατος.

Εξέταση της επίδρασης της ιοντικής ισχύος: Επαναλαμβάνουμε τα πειράματα 1 έως 5, χωρίς την προσθήκη KNO_3 ή $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Στη θέση τους μπαίνει απεσταγμένο νερό. Αυτά αποτελούν τα πειράματα #6, #7, #8, #9 και #10.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΩΝ

# Πειράματος	t (min)	k ($\text{mol l}^{-1} \text{min}^{-1}$)
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ



ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Να καταγράψετε στα δικά σας φύλλα τα αποτελέσματα.



ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Να σημειώσετε στα δικά σας φύλλα παρατηρήσεις, σχόλια και συμπεράσματα.



ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

Να απαντήσετε στις ερωτήσεις που δίδονται στο τέλος των σημειώσεων αυτού του πειράματος.

ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ



Η πειραματική μέθοδος που ακολουθούμε για τη μελέτη αυτής της αντίδρασης έχει ως εξής: Παρόλο που η ταχύτητα και οι συγκεντρώσεις μεταβάλλονται συνεχώς κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, αν (η αντίδραση) παρατηρηθεί για ένα πολύ μικρό χρονικό διάστημα, πολύ λίγο θα καταναλωθεί από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων. Έτσι, για ένα πολύ μικρό χρονικό διάστημα οι συγκεντρώσεις μπορούν να θεωρηθούν σταθερές και κατά συνέπεια και η ταχύτητα να θεωρηθεί σταθερή.

Υπό αυτές τις συνθήκες μπορούμε να εκφράσουμε τη μέση ταχύτητα ως τον λόγο μεταβολής της συγκέντρωσης του υπερθειικού ιόντος προς το μικρό χρονικό διάστημα κατά το οποίο παρατηρείται η αντίδραση:

$$r = - \frac{\Delta(S_2O_8^{2-})}{\Delta t} = k(S_2O_8^{2-})^m(I^-)^n \quad (5)$$

Αυτή η μέθοδος είναι γνωστή ως η **μέθοδος των αρχικών ταχυτήτων** καθώς η μετρούμενη ταχύτητα είναι η αρχική ταχύτητα, δηλαδή η ταχύτητα μόλις έχει αρχίσει η αντίδραση.

Τώρα, για να προσδιορίσουμε τους εκθέτες m και n της εξίσωσης (5) κρατούμε σταθερή τη συγκέντρωση π.χ. του I^- και εκτελούμε την αντίδραση για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του $S_2O_8^{2-}$. Έτσι θα έχουμε:

$$r = k'(S_2O_8^{2-})^m \quad (6\alpha)$$

$$\text{και} \quad \log r = \log k' + m \log(S_2O_8^{2-}) \quad (6\beta)$$

Η γραφική παράσταση του $\log r$ ως προς τον $\log(S_2O_8^{2-})$ για τις διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις του $(S_2O_8^{2-})$ μάς επιτρέπει να προσδιορίσουμε τον εκθέτη m . Ανάλογα προσδιορίζεται και ο εκθέτης n .

Στη συνέχεια μπορούμε να προσδιορίσουμε τη σταθερά της αντίδρασης k από την εξίσωση (5).

Εάν N είναι ο αρχικός αριθμός των mol του $S_2O_3^{2-}$ τότε

$$\Delta(S_2O_8^{2-}) = -\frac{N}{2V} \quad \text{και}$$

$$r = - \frac{\Delta(S_2O_8^{2-})}{\Delta t} = \frac{N/2V}{\Delta t} \quad (8)$$

όπου V είναι ο συνολικός όγκος του διαλύματος.

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ ΣΤΗΝ ΤΑΧΥΤΗΤΑ

Άλλος παράγοντας που επηρεάζει την ταχύτητα της αντίδρασης είναι η **ιοντική ισχύς του διαλύματος**. Στο σύστημα που μελετάμε και τα δύο αντιδρώντα είναι αρνητικά ιόντα. Η ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται από τη συχνότητα σύγκρουσης μεταξύ I^- και $S_2O_8^{2-}$ που απωθούν το ένα το άλλο λόγω ηλεκτροστατικών δυνάμεων. Οι μεταβολές στη σταθερά

ταχύτητας εξ αιτίας αυτών των φαινομένων μπορεί να ελαχιστοποιηθούν με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων μη αντιδρώντων ιοντικών συστατικών. Με την προσθήκη αυτή επιτυγχάνεται μια σχετικά σταθερή ιονική ατμόσφαιρα σε όλη τη σειρά των πειραμάτων. Αυτός είναι ο σκοπός της προσθήκης KNO_3 και $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ σε μερικά πειράματα. Η ποσοτική σχέση μεταξύ της σταθεράς ταχύτητας και της ιοντικής ισχύος δεν είναι εύκολο να προσδιοριστεί. Για το συγκεκριμένο σύστημα έχει προσδιοριστεί η ακόλουθη ημιεμπειρική σχέση:

$$\log k = \log k_0 + \frac{4A\sqrt{I}}{1 + a\sqrt{I}} - B\sqrt{I} \quad (10\alpha)$$

ή

$$\log k = 2.992 + \frac{2.023\sqrt{I}}{1 + 0.133\sqrt{I}} - 0.062\sqrt{I} \quad (10\beta)$$

όπου k_0 είναι η σταθερά ταχύτητας σε $I = 0$, A είναι η σταθερά Debye-Huckel και a και B είναι παράμετροι. Η εξίσωση (10β) ισχύει για τη θερμοκρασία 24°C .

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

(ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Λόγω έλλειψης χρόνου, η μελέτη αυτή δεν θα γίνει από τους φοιτητές)

Η αντίδραση που μελετάμε έχει αποδειχθεί ότι καταλύεται από μερικά μεταλλικά ιόντα. Μπορούμε

να ερευνήσουμε το φαινόμενο της καταλυτικής επίδρασης ιόντων χαλκού ή σιδήρου επαναπροσδιορίζοντας την ταχύτητα υπό ορισμένες συνθήκες προσθέτοντας μεταλλικό ιόν. Για τις συνθήκες συνθήκες, προσθέτουμε πάντα μια σταγόνα EDTA που δεσμεύει τυχόν υπάρχοντα μεταλλικά ιόντα και επομένως καταργεί τη μεταλλική τους δράση.

Εξέταση της επίδρασης των καταλυτών: Επαναλαμβάνουμε το πείραμα #3 τρεις φορές χωρίς την προσθήκη EDTA και με την προσθήκη μιας, δύο και τριών σταγόνων διαλύματος $0,02\text{M Cu}(\text{NO}_3)_2$. Όλες οι άλλες συνθήκες παραμένουν σταθερές. Αυτές οι φορές αποτελούν πειράματα #11, #12 και #13.

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ: Η άσκηση αυτή έχει συνταχθεί από την Α. Μυλωνά-Κοσμά και βασίζεται στο βιβλίο *Εργαστηριακή Φυσικοχημεία* (βλ. Βιβλιογραφία). Η παρούσα δομή διαμορφώθηκε από τον Γ. Τσαπαρλή.



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Κ. Ν. Πολυδωρόπουλος, *Εργαστηριακή Φυσικοχημεία*, Β' Έκδοση, Άσκηση 8δ, σσ. 424-431. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 1987-88.

Κάνετε αναζήτηση στο Google: **iodine clock reaction**.



ΠΕΙΡΑΜΑ ΧΚ3 ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

1. Να γράψεις την αντίδραση που μελετήσατε στην άσκηση αυτή, καθώς και τη γενική μορφή του νόμου ταχύτητας αυτής της αντίδρασης.
 - 1α. Ποιες είναι οι δύο βοηθητικές αντιδράσεις που εισάγονται στο πείραμα αυτό και για ποιο λόγο;
 - 1β. Γιατί η ποσότητα του $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ που προστίθεται πρέπει να είναι καθορισμένη;
2. Σε τι συνίσταται η μέθοδος των αρχικών ταχυτήτων;
3. Πώς προσδιορίσατε τους συντελεστές του νόμου ταχύτητας και πώς τη σταθερά ταχύτητας;
4. Πώς προσδιορίσατε την ποσότητα $\Delta(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$;
5. Γιατί το σύστημα που μελετήσατε στο πείραμα αυτό αποτελεί ένα παράδειγμα αντίδρασης ωρολογίου;
6. Πώς επηρεάζει την ταχύτητα της αντίδρασης η ιοντική ισχύς του διαλύματος ;
7. Πώς μελετάμε την καταλυτική δράση των ιόντων Cu^{2+} ;
- 8.* Η δι-αιθυλο-ακετάλη υδρολύεται σε υδατικά διαλύματα ως εξής:



Η αντίδραση είναι πρώτης τάξεως ως προς την δι-αιθυλο-ακετάλη σε όξινο διάλυμα. Η σταθερά ταχύτητας πρώτης τάξεως βρέθηκε να έχει τις ακόλουθες τιμές όταν προσδιορίστηκε σε δύο διαλύματα που περιείχαν διαφορετικές συγκεντρώσεις οξέος, αλλά την ίδια αρχική συγκέντρωση (0,20 M) ακετάλης σε αμφότερες τις περιπτώσεις.

$(\text{CH}_3\text{COOH}) / \text{M}$	k / s^{-1}
0,5	$4,84 \times 10^{-3}$
0,05	$1,535 \times 10^{-3}$

Ποια η τάξη της αντίδρασης ως προς την συγκέντρωση H^+ ; Να υπολογίσεις τον χρόνο που θα χρειαστεί ένα αρχικά καθαρό υδατικό διάλυμα (ήτοι χωρίς προσθήκη οξέος) ακετάλης προκειμένου να διασπαστεί κατά 5%.

0,20 M