

Ταχύτητα Αντίδρασης – Ωρολόγιον Ιωδίου

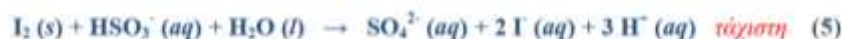
Θα μελετήσουμε την **εξάρτηση** της ακόλουθης αντίδρασης από τη $[\text{IO}_3^-]$ και τη **θερμοκρασία**.



Η αντίδραση αυτή καλείται **αντίδραση Landolt** ή πιο απλά **ρολόι ιωδίου (1886)** και είναι **αυτοκαταλυόμενη** ως προς τα ιόντα H^+ .

Πρόκειται για μια **πολύπλοκη** αντίδραση, η οποία απλουστευμένα μπορεί να θεωρηθεί ότι λαμβάνει χώρα μέσω ενός **μηχανισμού 3 σταδίων**.

Δρ. Χ. Μακεδόνας, Ε.Κ.Φ.Ε. Νέα Σμύρνης 28/11/2019

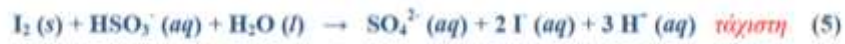


Στο **πρώτο στάδιο** λαμβάνει χώρα η **αναγωγή** των ιωδικών προς ιωδιούχα. Η αντίδραση είναι **αργή**.

Το **δεύτερο στάδιο (4)** αποτελεί την **αντίδραση Dushman (1904)**. Πρόκειται για κλασική αντίδραση στη χημική κινητική.

Τα ιωδιούχα αντιδρούν **ταχέως** με την περίσσεια των ιωδικών προς σχηματισμόν ιωδίου.

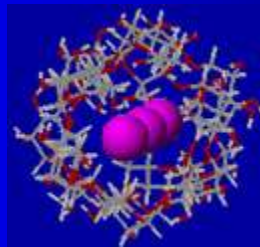
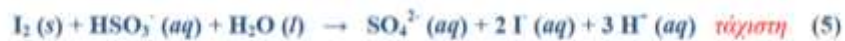
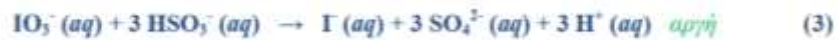
Δρ. Χ. Μακεδόνας, Ε.Κ.Φ.Ε. Νέα Σμύρνης 28/11/2019



Όμως, το I_2 δεν προλαβαίνει να αντιδράσει με το άμυλο που υπάρχει στο διάλυμα, διότι σε μια ακόμα πιο γρήγορη αντίδραση (5) τα όξινα θειούχα καταναλώνουν το παραγόμενο ιώδιο.

Μεταβολή χρώματος παρατηρείται μόνο όταν τα ιόντα HSO_3^- καταναλωθούν πλήρως. Όταν συμβεί αυτό η (5) δεν λαμβάνει πια χώρα και μέσω της (4) τα ιωδιούχα οξειδώνονται προς ιώδιο.

Δρ. Χ. Μακεδόνας, Ε.Κ.Φ.Ε. Νέα Σμύρνης 28/11/2019



Δρ. Χ. Μακεδόνας, Ε.Κ.Φ.Ε. Νέα Σμύρνης 28/11/2019

Θα εφαρμόσουμε τη μέθοδο των **αρχικών ταχυτήτων**.



Δηλαδή, θα προσδιορίσουμε την **ταχύτητα** της αντίδρασης (1) με βάση τη σχέση:

$$v \approx k[\text{IO}_3^-]^x \quad (2)$$

Παρατήρηση 1: Προκειμένου να υπολογιστεί το x από την εξίσωση (2) θα πρέπει σε όλα τα πειράματα η $[\text{HSO}_3^-]_0$ να είναι η ίδια και επιπλέον να είναι σημαντικά μικρότερη της $[\text{IO}_3^-]$.

Δρ. Χ. Μακεδόνας, Ε.Κ.Φ.Ε. Νέα Σμύρνης 28/11/2019

• **Παρατήρηση 2:** Από τη στοιχειομετρία του **αργού σταδίου** (3) προκύπτει:



$$3 [\text{IO}_3^-] > [\text{HSO}_3^-] \quad (8)$$

Επομένως, θα χρησιμοποιηθεί η σχέση (8):

$$\theta_0 = -\frac{1}{3} \frac{[\text{Na}_2\text{SO}_3]_{\text{τελ}} - [\text{Na}_2\text{SO}_3]_{\text{αρχ}}}{t_{\text{τελ}} - t_{\text{αρχ}}} = -\frac{1}{3} \frac{[\text{Na}_2\text{SO}_3]_{\text{αρχ}}}{t} \quad (9)$$

Τα απαραίτητα **όργανα και υλικά** για το πρώτο πείραμα είναι:

Δρ. Χ. Μακεδόνας, Ε.Κ.Φ.Ε. Νέα Σμύρνης 28/11/2019

Τα απαραίτητα όργανα και υλικά για το πρώτο πείραμα είναι:

Όργανα και Υλικά:

1. Διάλυμα KIO_3 0,04 M (Διάλυμα Α).
2. Διάλυμα Na_2SO_3 0,01 M που περιέχει 8 mL H_2SO_4 0,05 M και 25 mL άμμοιο 4% w/w ανά 250 mL. (Διάλυμα Β).
3. Απιοντισμένο ύδωρ.
4. 2 Ογκομετρικοί κώνδυροι 10 mL.
5. Ποτήρι ζέσεως 50 mL.
6. Χρονόμετρο.
7.
8.

Δρ. Χ. Μακεδόνας, Ε.Κ.Φ.Ε. Νέα Σμύρνης 28/11/2019



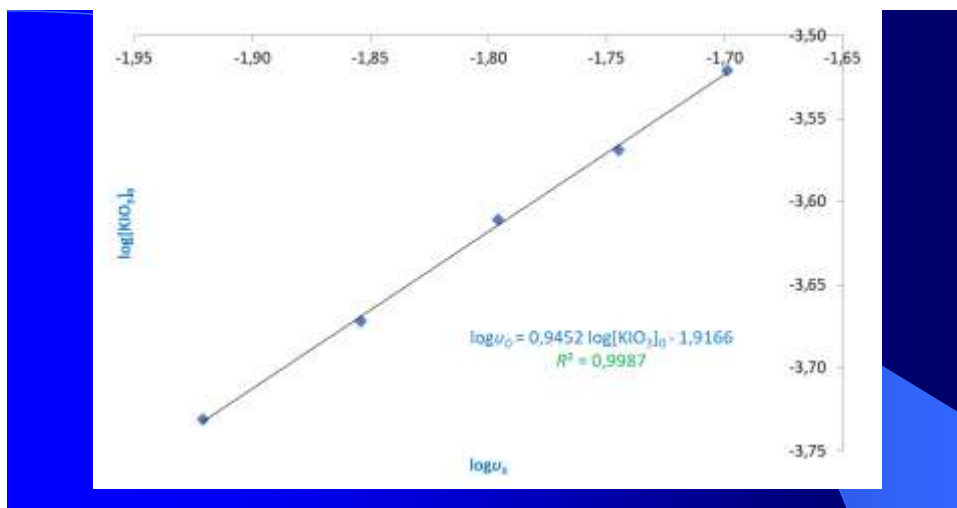
Ο βέλτιστος τρόπος για να εξαχθεί το αποτέλεσμα είναι η γραμμική προσαρμογή των πειραματικών τιμών μέσω της σχέσης (10):

$$\log v_0 = \log k + x \log [\text{IO}_3^-]_0 \quad (10)$$

Μερικές ενδεικτικές τιμές από πειράματα μαθητών φαίνονται στα ακόλουθα σχήματα:

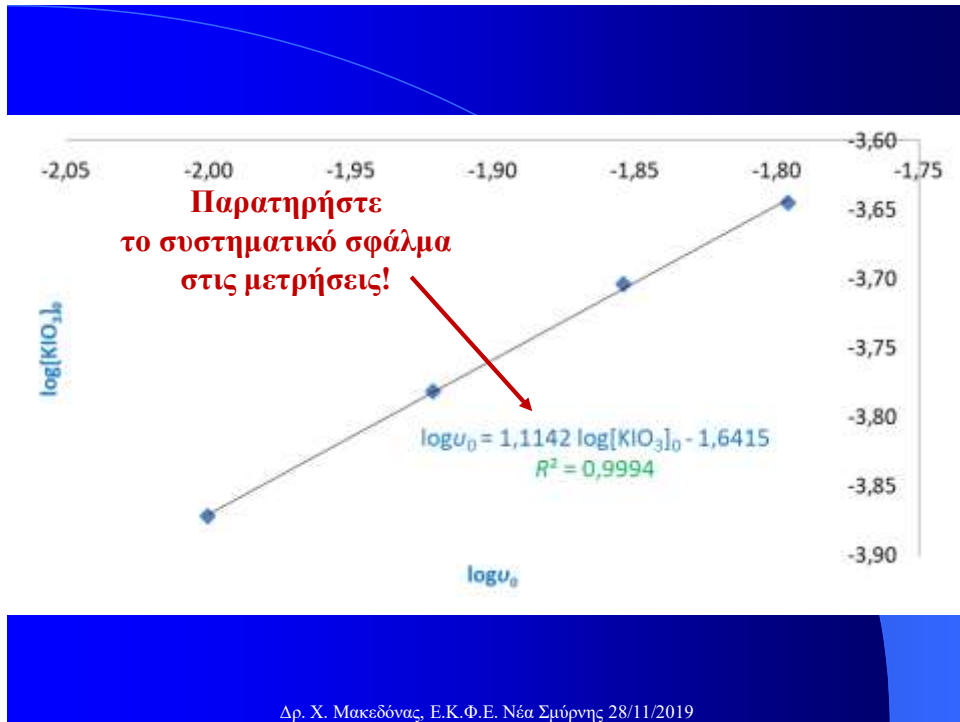
| Μέτρηση | C_{KIO_3} M | $C_{\text{Na}_2\text{SO}_3}$ M | Διάλυμα A mL | Υδωρ mL | Διάλυμα B mL | C_{KIO_3} M | $C_{\text{Na}_2\text{SO}_3}$ M | Χρόνος s | u_0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ | $\log C_{\text{KIO}_3}$ | $\log u_0$ | $\log k$ | k | Παρατηρήσεις |
|---------|-------------------------|-----------------------------------|-----------------|------------|-----------------|-------------------------|-----------------------------------|-------------|---|-------------------------|------------|----------|-------|-------------------------------|
| 1 | 0,040 | 0,010 | 10 | 0 | 10 | 0,020 | 0,005 | 5,53 | 3,01E-04 | -1,70 | -3,52 | -1,917 | 0,012 | $\theta = 21,4^\circ\text{C}$ |
| 2 | | | 9 | 1 | 10 | 0,018 | 0,005 | 6,18 | 2,70E-04 | -1,74 | -3,57 | | | |
| 3 | | | 8 | 2 | 10 | 0,016 | 0,005 | 6,80 | 2,45E-04 | -1,80 | -3,61 | | | |
| 4 | | | 7 | 3 | 10 | 0,014 | 0,005 | 7,83 | 2,13E-04 | -1,85 | -3,67 | | | |
| 5 | | | 6 | 4 | 10 | 0,012 | 0,005 | 8,97 | 1,86E-04 | -1,92 | -3,73 | | | |

Δρ. Χ. Μακεδόνas, Ε.Κ.Φ.Ε. Νέα Σμύρνης 28/11/2019



| Μέτρηση | C_{KIO_3} M | $C_{\text{Na}_2\text{SO}_3}$ M | Διάλυμα A mL | Υδωρ mL | Διάλυμα B mL | C_{KIO_3} M | $C_{\text{Na}_2\text{SO}_3}$ M | Χρόνος s | u_0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ | $\log C_{\text{KIO}_3}$ | $\log u_0$ | $\log k$ | k | Παρατηρήσεις |
|---------|-------------------------|-----------------------------------|-----------------|------------|-----------------|-------------------------|-----------------------------------|-------------|---|-------------------------|------------|----------|-------|-------------------------------|
| 1 | 0,040 | 0,010 | 10 | 0 | 10 | 0,020 | 0,005 | 5,53 | 3,01E-04 | -1,70 | -3,52 | -1,917 | 0,012 | $\theta = 21,4^\circ\text{C}$ |
| 2 | | | 9 | 1 | 10 | 0,018 | 0,005 | 6,18 | 2,70E-04 | -1,74 | -3,57 | | | |
| 3 | | | 8 | 2 | 10 | 0,016 | 0,005 | 6,80 | 2,45E-04 | -1,80 | -3,61 | | | |
| 4 | | | 7 | 3 | 10 | 0,014 | 0,005 | 7,83 | 2,13E-04 | -1,85 | -3,67 | | | |
| 5 | | | 6 | 4 | 10 | 0,012 | 0,005 | 8,97 | 1,86E-04 | -1,92 | -3,73 | | | |

Δρ. Χ. Μακεδόνas, Ε.Κ.Φ.Ε. Νέα Σμύρνης 28/11/2019

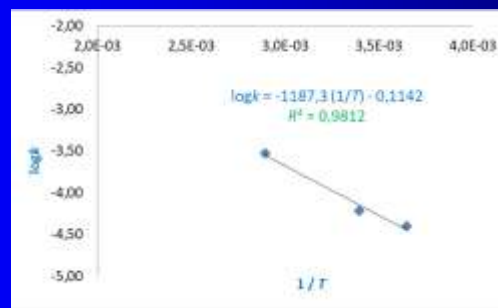


Από τη δεύτερη σειρά μετρήσεων σε διαφορετικές θερμοκρασίες και την εξίσωση του Arrhenius θα προκύψει η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης E_a :

$$k = A e^{-(E_a/RT)} \quad (10)$$

$$\ln k = \ln A - E_a / RT \quad (11)$$

Ενδεικτικά έχουμε υπολογίσει $E_a = 9,8 \text{ kJ/mol}$.



*Σας ευχαριστώ
πολύ
για την προσοχή σας!!!*

Δρ. Χ. Μακεδόνας, Ε.Κ.Φ.Ε. Νέα Σμύρνης 28/11/2019