

Satne reakcije

Mustahinić, Antonio

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:353441>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-29**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Antonio Mustahinić

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

SATNE REAKCIJE

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Vladislav Tomišić

Neposredni voditelj rada: dr. sc. Andrea Usenik

Zagreb, 2024.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

12. srpnja 2024.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

20. rujna 2024.

Mentor rada: prof. dr. sc. Vladislav Tomišić

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
1.1. Osnove kemijske kinetike.....	1
1.1.1. Brzina kemijske reakcije	1
1.1.2. Zakon brzine reakcije i red reakcije.....	2
1.1.3. Temperaturna ovisnost brzine reakcije.....	3
1.1.4. Metoda izolacije i metoda početnih brzina	4
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME	7
2.1. Općenita definicija satnih reakcija.....	7
2.2. Primjeri satnih reakcija.....	8
2.2.1. Reakcija jodata i hidrogensulfita.....	8
2.2.2. Reakcija peroksodisulfata i jodida u prisustvu tiosulfata	8
2.2.3. „Old Nassau“ reakcija	9
2.2.4. Satne reakcije koje napreduju pod utjecajem autokatalize.....	10
2.2.5. Primjene satnih reakcija	10
2.3. Kinetika reakcije oksidacije jodidnih aniona željezovim(III) kationima.....	13
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	XVII

§ Sažetak

Satne reakcije vrsta su kemijskih reakcija koje karakterizira nagla promjena nekog lako vidljivog svojstva nakon određenog vremena, najčešće boje otopine. U satnim se reakcijama odvija više kemijskih reakcija različite brzine. Svojstvo nagle pojave promjene sastava rezultat je razlike u brzini koraka ukupne reakcije.

Kemijska kinetika je grana fizikalne kemije koja proučava brzine kemijskih reakcija te načine kojima se one zbivaju, tj. mehanizme koji opisuju njihov tijek. Krajnji cilj kinetičkog istraživanja je određivanje mehanizma reakcije. Jednostavnost prikupljanja kinetičkih podataka za satne reakcije čini ih izvrsnim pokaznim reakcijama za razumijevanje načela kemijske kinetike.

Osim u kontekstu kemijske kinetike, satne reakcije zanimljive su i s popularno-znanstvenog stajališta. Poznate su po svojoj vizualnoj dopadljivosti i zato se često koriste kao didaktički alati – lako mogu privući ljude (a naročito djecu) inače nezainteresirane za znanost te im se na taj način može pobuditi znatiželja i potaknuti ih na razmišljanje.

U ovom su završnom radu opisane satne reakcije, mehanizam njihova zbivanja, njihova podjela te su opisane neke primjene takvih reakcija u edukaciji i industriji. Kinetika satnih reakcija pobliže je pojašnjena na konkretnom primjeru reakcije oksidacije jodidnih aniona željezovim(III) kationima.

§ 1. UVOD

1.1. Osnove kemijske kinetike

1.1.1. Brzina kemijske reakcije

Brzina kemijske reakcije je po definiciji vremenska derivacija dosega reakcije podijeljena s volumenom reakcijske smjese (j. 1.1.1.1). Doseg kemijske reakcije definiran je kao promjena množine i -tog sastojka reakcijske smjese podijeljena s njegovim stehiometrijskim koeficijentom (j. 1.1.1.2):

$$v = \frac{dn_i}{Vv_i dt} = \frac{dc_i}{v_i dt} \quad (1.1.1.1)$$

$$d\xi = \frac{dn_i}{v_i} \quad (1.1.1.2)$$

gdje je ξ doseg, v_i stehiometrijski koeficijent i -tog sastojka reakcijske smjese, n_i njegova množina, c_i njegova koncentracija, V volumen reakcijske smjese, a v je brzina kemijske reakcije. Kada se u definiciju brzine reakcije uključi stehiometrijski koeficijent, postiže se uniformnost izraza za brzinu s obzirom na sve reaktante i produkte. Bez njegovog uključenja, iznosi i predznak brzine reakcije razlikovali bi se ovisno o izboru reaktanta ili produkta.

Za reakciju $aA + bB \rightarrow cC + dD$, brzinu možemo zapisati kao

$$v = -\frac{dc_A}{a dt} = -\frac{dc_B}{b dt} = \frac{dc_C}{c dt} = \frac{dc_D}{d dt}, \quad (1.1.1.3)$$

pri čemu su c_A , c_B , c_C i c_D koncentracije sastojaka smjese, a a , b , c i d apsolutne vrijednosti odgovarajućih stehiometrijskih koeficijenata.

1.1.2. Zakon brzine reakcije i red reakcije

Brzina kemijske reakcije ovisi o učestalosti sudara čestica reaktanata. Ako se poveća frekvencija sudara, povećat će se i brzina. Frekvencija sudara to je veća što su čestice reaktanata brojnije. Slijedi zaključak da će brzina kemijske reakcije ovisiti o brojnosti čestica reaktanata, tj. o njihovoj množini, a samim time i množinskoj koncentraciji. Temperatura reakcijske smjese također utječe na kemijsku reakciju – pri višoj temperaturi čestice imaju veću relativnu kinetičku energiju pa je broj i uspješnost sudara veći. Za već spomenutu reakciju $aA + bB \rightarrow cC + dD$ ovisnost brzine reakcije o navedenim faktorima zapisuje se izrazom (1.1.2.1) koji se naziva zakonom brzine reakcije:

$$v = k c_A^{n_A} c_B^{n_B} \quad (1.1.2.1)$$

U jednadžbi (1.1.2.1) k je konstanta (koeficijent) brzine reakcije, a n_A i n_B parcijalni su redovi reakcije s obzirom na reaktante A i B. Zbrajanjem parcijalnih redova reakcije s obzirom na sve reaktante dobiva se ukupan red neke kemijske reakcije.

Ovisnost brzine reakcije o koncentracijama reaktanata jasno je vidljiva iz jednadžbe (1.1.2.1). Parcijalni redovi reakcije n_A i n_B određuju se eksperimentalno. Bitno je naglasiti da parcijalni red reakcije s obzirom na neki reaktant u općem slučaju nije jednak stehiometrijskom koeficijentu. Primjer procesa u kojima se parcijalni redovi reakcije mogu poistovjetiti sa stehiometrijskim koeficijentima su elementarni procesi. To su reakcije uglavnom malog broja atoma, molekula i/ili iona koje se odvijaju u jednom koraku.¹ Ukupan red reakcije u elementarnom procesu jednak je molekularnosti (broj atoma, molekula i/ili iona koje sudjeluju u elementarnom procesu). Određivanje parcijalnih i ukupnog reda reakcije ključno je za bilo kakvu pretpostavku o mehanizmu kojim se reakcija zbiva.

1.1.3. Temperaturna ovisnost brzine reakcije

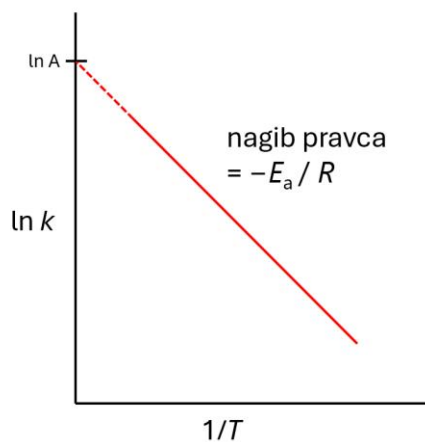
Temperaturna ovisnost brzine reakcije može se opisati Arrheniusovom jednažbom:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1.1.3.1)$$

U jednažbi (1.1.3.1) k je konstanta brzine reakcije, A je predeksponencijalni ili frekvencijski faktor, E_a je energija aktivacije, R je opća plinska konstanta, a T je termodinamička temperatura. Energija aktivacije je veličina koja određuje kako konstanta brzine reakcije ovisi o temperaturi. Logaritmiranjem jednažbe (1.1.3.1) dobiva se linearni oblik te jednažbe:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (1.1.3.2)$$

Ako su A i E_a neovisni o temperaturi, ovisnost $\ln k$ o $1/T$ je linearna (slika 1), a iz jednažbe odgovarajućeg pravca mogu se izračunati predeksponencijalni faktor i energija aktivacije.



Slika 1. Ovisnost $\ln k$ o $1/T$ prema jednažbi (1.1.3.2).

1.1.4. Metoda izolacije i metoda početnih brzina

Za istraživanje kinetike satnih reakcija naročito je korisna metoda početnih brzina, uz koju se često koristi i metoda izolacije. Za reakciju $A + B \rightarrow P$ moguće je općenito zapisati zakon brzine reakcije jednačbom (1.1.2.1). Uvrštavanjem izraza za brzinu reakcije (1.1.1.1) u j. (1.1.2.1), dobiva se j. (1.1.4.1):

$$-\frac{dc_A}{dt} = k c_A^{n_A} c_B^{n_B} \quad (1.1.4.1)$$

Metoda izolacije temelji se na načelu izolacije jednog od reaktanata, tako što će početne koncentracije svih ostalih reaktanata biti znatno veće od njegove početne koncentracije. Tako se postiže da su koncentracije svih ostalih reaktanata približno konstantne te se može pretpostaviti da se njihova koncentracija s vremenom gotovo ne mijenja, odnosno jednaka je početnoj. U praksi je uobičajeno da su „neizolirani“ reaktanti prisutni u barem 10 puta većoj koncentraciji od izoliranog reaktanta.

U promatranoj reakciji neka izoliran bude reaktant A. Slijedi da je $c_B \gg c_A$ i aproksimacija $c_B \approx c_{B,0}$ pri čemu je c_B trenutna koncentracija reaktanta B, a $c_{B,0}$ njegova početna koncentracija. Uvrštavanjem tih uvjeta u j. (1.1.4.1), slijedi j. (1.1.4.2):

$$-\frac{dc_A}{dt} = k c_A^{n_A} c_B^{n_B} \approx k c_A^{n_A} c_{B,0}^{n_B} \quad (1.1.4.2)$$

S obzirom na to da je $c_{B,0}$ konstanta, moguće je koeficijent brzine reakcije i početnu koncentraciju reaktanta B sažeti u novu konstantu k' , koja je zapisana u j. (1.1.4.3) i uvrštavanjem u j. (1.1.4.2) dobiva se j. (1.1.4.4):

$$k' = k c_{B,0}^{n_B} \quad (1.1.4.3)$$

$$-\frac{dc_A}{dt} = k' c_A^{n_A} \quad (1.1.4.4)$$

Promatrana reakcija sada je pseudo- n_A -tog reda s obzirom na reaktant A. To znači da je reakcija višeg ukupnog reda svedena na niži red. Integriranjem j. (1.1.4.4), uz pretpostavku da je reakcija pseudo-prvog reda, dobiva se:

$$c_{A,t} = c_{A,0} e^{-k' t} \quad (1.1.4.5)$$

pri čemu je $c_{A,t}$ trenutna koncentracija reaktanta A, a $c_{A,0}$ njegova početna koncentracija. Određivanjem k' pri različitim $c_{B,0}$ može se odrediti vrijednost k (ako je reakcija prvog reda s obzirom na reaktant B, dobivena ovisnost bit će pravac, a k je nagib tog pravca).

Metodom početnih brzina određuje se brzina reakcije pri samom početku reakcije. Početna se brzina računa pomoću promjene koncentracije nekog reaktanta ili produkta, u što kraćem vremenskom intervalu i u trenutku $t \approx 0$. U reakciji $A + B \rightarrow P$ gdje je reaktant A izoliran određuje se početna brzina s obzirom na reaktant A:

$$v_0 = k' c_{A,0}^{n_A} \quad (1.1.4.6)$$

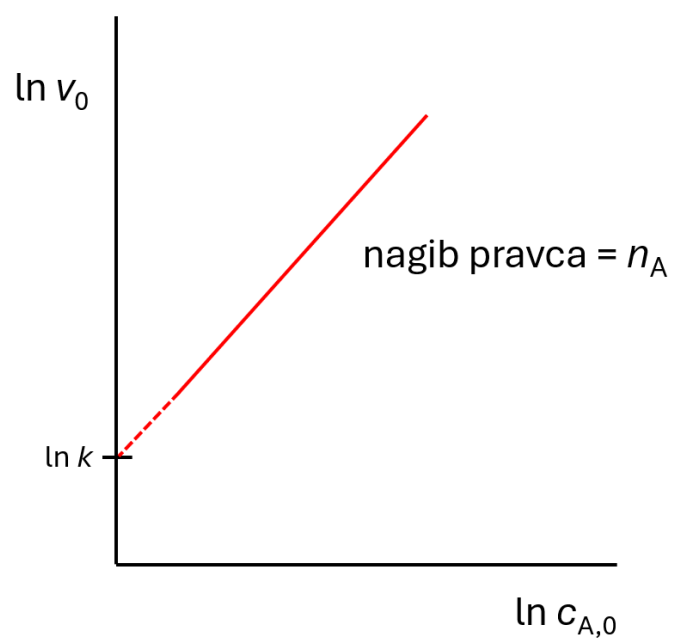
Ovisnost $c_{A,t}$ o vremenu ima generalan oblik funkcije e^{-x} , no ako se na samom početku reakcije mjeri Δc_A u vrlo malom intervalu Δt , tada vrijedi aproksimacija (1.1.4.7):

$$v_0 \approx -\frac{\Delta c_A}{\Delta t} \quad (1.1.4.7)$$

Logaritmiranjem izraza (1.1.4.7) dobiva se linearan oblik tog izraza:

$$\ln v_0 = \ln k' + n_A \ln c_{A,0} \quad (1.1.4.8)$$

Iz ovisnosti logaritma početne brzine reakcije o logaritmu početne koncentracije reaktanta A (slika 2) moguće je odrediti red reakcije n_A (nagib) i koeficijent brzine reakcije (odsječak na ordinati).



Slika 2. Ovisnost prirodnog logaritma početne brzine reakcije $A + B \rightarrow P$ pseudo- n_A -tog reda o prirodnom logaritmu početne koncentracije reaktanta A, uz dovoljan suvišak reaktanta B.

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Općenita definicija satnih reakcija

Satne reakcije prvi je istraživao Hans Heinrich Landolt.² On je primijetio specifično ponašanje reakcije sulfatnog i jodatnog aniona. Kao indikator za jodidne ione u klasičnoj Landoltovoj reakciji koristi se škrob, koji je dobro poznat kao indikator za dokazivanje prisutnosti jodidnih aniona kada su oni reducirani ili kada je jod oksidans.³ Škrob reagira s trijodidnim ionima i tvori tamnoplavi kompleks, a novija istraživanja pokazuju da taj kompleks tamnoplavu boju duguje $I_2 - I_5^- - I_2$ motivima vezanim s amilozom⁴, tj. u strukturi kompleksa nalaze se pentajodidni ioni. U reakciji koju je opisao Landolt nastaje jodidni anion, a posebnost je u tome da se to događa nakon određenog vremena. Jodidi su prisutni u većini jednostavnih i poznatih satnih reakcija. Najčešća je izvedba ona u kojoj se događa oksidacija jodidnih aniona nekim redukcijskim sredstvom, primjerice metalnim kationima. Zato je među najpoznatijima reakcija „jodnog sata“ (engl. *iodine clock reaction*). Satnim se reakcijama, dakle, nazivaju reakcije čije se zbivanje naglo signalizira nakon određenog vremenskog perioda, koji se često naziva i Landoltovim vremenom ili vremenom indukcije, uz uvjet da su početne koncentracije reaktanata u odgovarajućem omjeru. Konkretno, često je potrebno da je početna koncentracija jednog reaktanta znatno veća od početne koncentracije drugog kako bi reakcija bila satne prirode.⁵ Satna vrsta (engl. *clock species*) je kemijska vrsta koja nastaje kao konačni produkt satne reakcije. Za tu kemijsku vrstu koristi se indikator, te se opaža nagla promjena koncentracije satne vrste. U reakcijama „jodnog sata“ satna vrsta je jodidni anion.

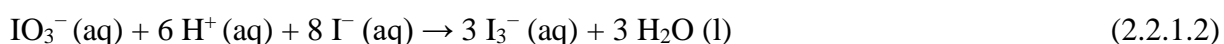
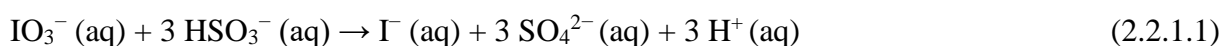
Prva asocijacija pri pomisli na satne reakcije često je vremenski odmak s kojim se njihovo zbivanje signalizira. Ipak, definicija i klasifikacija satnih reakcija bile su tema povećane rasprave u znanstvenom svijetu. Problem definicije satne reakcije samo kao „reakcije koja se odvija nakon predodređenog vremenskog odmaka“ je u tome što mnoge druge jednostavne reakcije potpadaju pod tu definiciju, poput detonacija i autokatalitičkih reakcija.⁶ Horváth i Nagypál klasificirali su satne reakcije u tri grupe: satne reakcije koje koriste limitirajući reagens (engl. *substrate-depletive*), one koje napreduju pod utjecajem autokatalize (engl. *autocatalysis-driven*) i reakcije pseudosatnog ponašanja (engl. *pseudoclock behaviour*). Još jedan faktor kod

klasifikacije satnih reakcija je nagla promjena nekog svojstva, tj. nagli porast koncentracije satne vrste.

2.2. Primjeri satnih reakcija

2.2.1. Reakcija jodata i hidrogensulfita

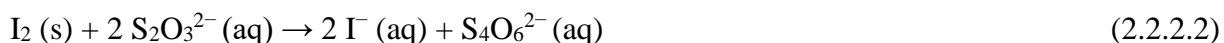
Reakcija jodata i hidrogensulfita primjer je satne reakcije, a do nje dolazi uslijed reakcija koje su prikazane jednadžbama (2.2.1.1 – 2.2.1.4):



Limitirajući reagens u toj reakciji je hidrogensulfitni ion. Jodati sporo reagiraju s hidrogensulfitima te nastaju jodidi, koji reagiraju s jodatima te nastaju trijodidi. Reakcija (2.2.1.3) je brza pa se nastali trijodidi brzo prevode natrag u jodide. Tek kada završi spora reakcija jodata i hidrogensulfita u otopini može nastati značajna koncentracija trijodida. Kada svi prisutni hidrogensulfiti reagiraju s jodatima, trijodidi mogu reagirati sa škrobom i nastaje tamnoplavi kompleks pentajodidnog iona i škroba. Ovakva reakcija spada u reakcije s limitirajućim reagensom. Vrijeme potrebno da se limitirajući reagens potroši je vremenski odmak reakcije, tj. Landoltovo vrijeme. Nakon proteka tog vremena koncentracija limitirajućeg reagensa naglo pada jer se potrošio, a koncentracija satne vrste – u ovom slučaju jodida – naglo raste što rezultira promjenom boje indikatora.

2.2.2. Reakcija peroksodisulfata i jodida u prisustvu tiosulfata

Još jedan primjer satne reakcije koja uključuje vrste koje sadržavaju jod je reakcija peroksodisulfatnog aniona ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) i jodidnog aniona u prisustvu tiosulfatnog aniona ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$).^{7,8} Procesi koji se zbivaju uslijed reakcije peroksodisulfata i jodida u prisustvu tiosulfata prikazani su jednadžbama (2.2.2.1 – 2.2.2.4):



Reakcija jodida i peroksodisulfata spora je i ona predstavlja korak koji određuje brzinu reakcije. Jod koji pritom nastaje brzo reagira s tiosulfatom, pa će zato brzo biti uklonjen iz reakcijske smjese. Tiosulfat je u ovoj reakciji limitirajući reagens. Kada sav tiosulfat reagira, dolazi do naglog nastajanja joda koji u reakciji s jodidima (koji su u suvišku) daje trijodide koji pak na već spomenut način tvore tamnoplavi kompleks sa škrobom.

Treba naglasiti da koncentracija limitirajućeg reagensa mora biti dovoljno mala u odnosu na druge sudionike reakcije. To je važno da bi uopće došlo do satnog ponašanja reakcije, tj. da bi se koncentracija jodidnih iona naglo povećala nakon vremena indukcije. Ako je koncentracija limitirajućeg reagensa prevelika, u konkretnom slučaju barem dvostruko veća od koncentracije peroksodisulfata, neće doći do nastanka satnog produkta već će jod biti nezamjetljiv međuprodukt reakcije.⁵

Na ovom je primjeru zorno prikazan stehiometrijski uvjet za početne koncentracije sudionika reakcije koji mora biti zadovoljen kako bi reakcija bila satne prirode, a koji je spomenut prilikom definiranja satnih reakcija.

2.2.3. „Old Nassau“ reakcija

Old Nassau reakcija modifikacija je reakcije jodata i hidrogensulfita opisane u potpoglavlju 2.2.1. Ime su joj nadjenuli polaznici Princetona po najstarijoj zgradi tog sveučilišta dok su istraživali kinetiku Landoltovih reakcija. U reakciji se koriste otopine škroba i natrijeva hidrogensulfita, živina(II) klorida i kalijeva jodata. Modifikacijom početnih uvjeta (prisustvo i koncentracija reaktanata) moguće je pokazati koji su stehiometrijski uvjeti koje je potrebno zadovoljiti odabirom početnih uvjeta kako bi reakcija bila satne prirode.^{9,10} Osim reakcija istovjetnim procesima (2.2.1.1 – 2.2.1.4), u reakcijskoj se smjesi zbiva i reakcija (2.2.3.1):



Nastajanjem narančastog živina(II) jodida otopina će nakratko poprimiti žutonarančastu boju. Limitirajući reagens su Hg^{2+} kationi – živin(II) jodid će taložiti iz otopine dok se ne potroše svi Hg^{2+} kationi, a reakcija taloženja je brza. Nakon potpunog taloženja, nastavlja se tijekom satne reakcije već opisan u potpoglavlju 2.2.1 – nakon drugog indukcijskog vremena otopina poprima tamnoplavu boju kompleksa škroba i pentajodidnih iona. Zbog dvostruke promjene boje ova je reakcija vrlo atraktivna, pa je zato vrlo popularna kao demonstracijska vježba.

Zanimljiva je modifikacija ako se doda veliki suvišak otopine hidrogensulfita: trijodidi nastali u reakciji (2.2.1.2) bit će prevedeni u jodide te neće doći do tamnoplavog obojenja. Međutim, suvišak jodidnih iona koji zato nastaje u reakciji (2.2.1.3) u reakciji s istaloženim živinim(II) kloridom dat će bezbojni kompleks trijodomekurata(II), $[\text{HgI}_3]^-$, tetrajodomerkurata(II), $[\text{HgI}_4]^{2-}$, ili oba kompleksa. Tako će se narančasta reakcijska smjesa nakon vremena indukcije obezbojiti.

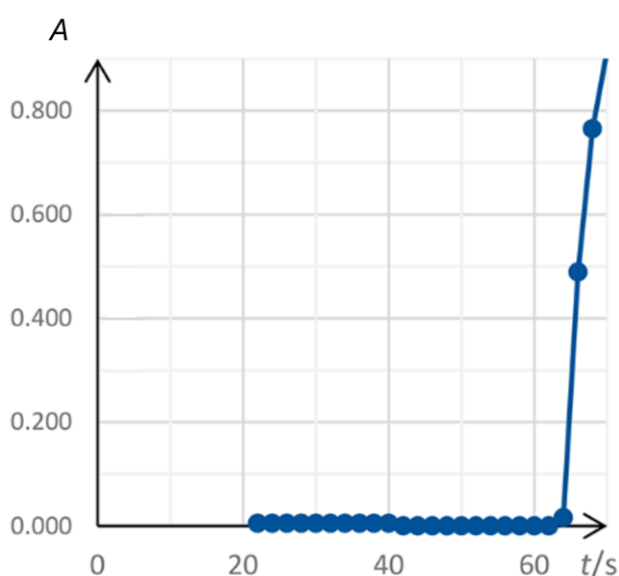
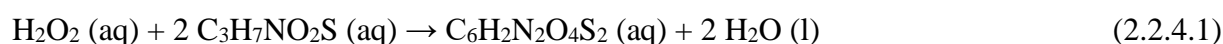
2.2.4. Satne reakcije koje napreduju pod utjecajem autokatalize

Satne reakcije koje napreduju pod utjecajem autokatalize reakcije su kod kojih u isto vrijeme ne mora nužno doći do trošenja limitirajućeg reagensa i nastajanja satnog produkta.⁵ Prva takva opisana reakcija bila je reakcija tiocijanata i jodata,¹¹ a njeno neuobičajeno ponašanje za klasičnu Landoltovu reakciju dugo je vremena ostalo nezamijećeno. Još jedna reakcija koja spada u ovaj tip satnih reakcija je reakcija pentationata i jodata.¹² Primijećeno je da taj sustav nalikuje na klasičnu Landoltovu reakciju, no vrijeme nestanka pentationata i nastanka joda nije jednako, što eliminira taj sustav iz kategorije satnih reakcija s limitirajućim reagensom. U većini Landoltovih reakcija zbiva se autokataliza, dakle, i u satnim reakcijama s limitirajućim reagensom. Reakcije satne prirode koje se ne mogu svrstati u potonji tip reakcija, a u njima dolazi do autokatalize, nazivaju se satnim reakcijama koje napreduju pod utjecajem autokatalize jer upravo ona omogućava satno ponašanje takvih procesa.

2.2.5. Primjene satnih reakcija

U literaturi¹³ opisane su izvedbe satne reakcije s jodom i reakcije „plave boce“ (reakcija dekstroze, hidroksida i metilenskog plavog). U toj se modifikaciji reakcije koristi cistein kao limitirajući reagens, jod kao katalizator i vodikov peroksid kao reaktant u suvišku. Nakon što

se potroši limitirajući reagens, katalizator više ne može prelaziti iz jednog oblika u drugi i reakcijska smjesa mijenja boju u tamnoplavu boju kompleksa pentajodidnih iona i škroba. Zanimljivo je korištenje biomolekula u satnim reakcijama zbog potencijalnih primjena u biokemiji. Također, kod enzimski kataliziranih reakcija najčešće se susreću reakcije nultog reda. Brzina reakcija nultog reda ne ovisi o koncentraciji reaktanta. Opisana reakcija doista slijedi kinetiku reakcije pseudo-nultog reda s obzirom na cistein. Ukupna reakcija prikazana je jednadžbom (2.2.4.1), a na slici 3 prikazana je ovisnost apsorbancije o vremenu za tu reakciju.



Slika 3. Ovisnost apsorbancije o vremenu za reakciju cisteina i vodikova peroksida u prisutnosti jodidnih aniona. Prilagođeno prema ref. 11.

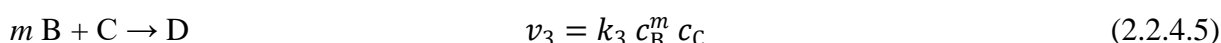
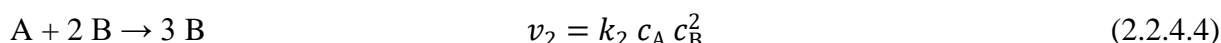
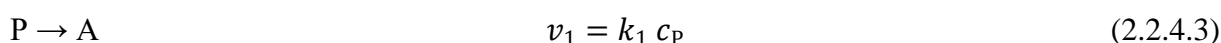
Slična ovisnost apsorbancije o vremenu može se očekivati za većinu reakcija u kojima je jodidni anion satna vrsta. Nagli skok apsorbancije rezultat je nastajanja tamnoplavog kompleksa pentajodidnog aniona i škroba. Glavna razlika među ovisnostima apsorbancije o vremenu za različite reakcije bit će vrijeme indukcije, tj. vremenski interval u kojem se apsorbancija ne mijenja.

Model jednostavne satne reakcije primijenjen je na mehanizam hidratacije cementa.¹⁴ Iako je cement sveprisutan i osnovne reakcije hidratacije su dobro poznate, točan mehanizam

reakcija nije bio poznat. Radi se o nizu kemijskih reakcija koje u konačnici dovode do stvrdnjavanja cementa. Razmatranjem mehanizma inhibirane autokatalitičke satne reakcije u kontekstu stvrdnjavanja cementa dobila se gruba ideja o tome kako se taj složen proces odvija. Pretpostavljeno je da reakciju stvrdnjavanja inhibira neka nepoznata vrsta. Ključna jednažba za stvrdnjavanje cementa je (2.2.4.2):



pri čemu je CSH u kemiji cementa ustaljena oznaka za gel kalcijeva silikata hidrata, a česta oznaka za reaktant trikalcijev silikat je i C_3S . CSH je gel koji tvori stvrdnuti cement. Ovu reakciju hidratacije regulira proces kristalizacije etringita, kompleksne soli kalcija. Etringit u obliku gela nastaje u reakciji gipsa i kalcijeva aluminata. Kalcijev aluminat nalazi se u smjesi cementa kao intersticijski materijal, a gips se u smjesu dodaje kako bi se usporila brza hidratacija kalcijeva aluminata i spriječilo prerano stvrdnjavanje. Kristalizacija etringita iz gela je autokatalitički proces. Ključan je podatak da je gel etringita vodonepropustan, dok kristalni etringit propušta vodu. Zato je proces kristalizacije etringita korak koji određuje brzinu reakcije. Kada sav etringit kristalizira, može doći do hidratacije trikalcijev silikata. Predložen je sljedeći mehanizam ukupnog procesa:¹²



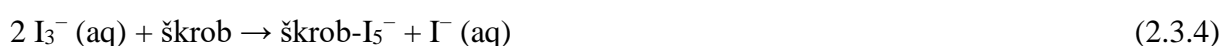
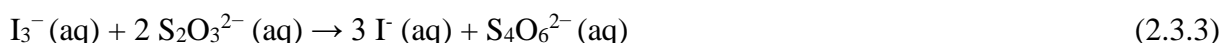
pri čemu je P gips, A gel etringita, B kristalni etringit, C nepoznati inhibitor i D ukupni produkt reakcije. Iako se reakcija (2.2.4.2) ne pojavljuje u mehanizmu, zbivanje te reakcije uvjetovano je procesima opisanim mehanizmom, jer on opisuje nastajanje kristalnog etringita. Kinetičkim pristupom reakciji postignuto je bolje razumijevanje ključnog procesa u industriji.

Zbog činjenica da se vrijeme indukcije mora moći reproducirati kod uobičajenih satnih reakcija, one mogu biti pogodne za odgođenu sintezu kada je sinteza veoma zahtjevna. Korištenjem satne reakcije za odgodu početka sinteze uklanja se potreba „ručnog“ započinjanja reakcije, a to može biti važno u reakcijama koje su jako osjetljive na vanjske utjecaje ili za koje je potrebno osigurati vrlo specifične početne uvjete. Opisan je način pripreve metaloorganskih

mreža (engl. *metal-organic framework*)¹⁵ koristeći satnu reakciju za „odbrojavanje“. Vrijeme pojave zeolitske imidazolne mreže 8 (ZIF-8) u reakcijskoj smjesi može se ugoditi korištenjem satne reakcije metilen glikola i sulfita. Kontrolom koncentracije sulfita može se podesiti vrijeme indukcije satne reakcije i tako sinteza ciljanog spoja započeti naknadno, a ne odmah po miješanju reaktanata.

2.3. Kinetika reakcije oksidacije jodidnih aniona željezovim(III) kationima

Razne reakcije oksidacije joda lako je transformirati u satne reakcije. Dodatkom limitirajućeg reagensa (tiosulfatni anion) i indikatora (škrob) u reakciju oksidacije jodidnih aniona željezovim(III) kationima, ona postaje satna reakcija. U literaturi¹⁶ je opisan eksperiment namijenjen izvođenju na nastavi kemije. U ovom poglavlju bit će predstavljena metoda istraživanja kinetike satne reakcije na temelju teorijske podloge i eksperimentalnih rezultata iz literaturnih izvora. Procese koji se događaju u toj satnoj reakciji prikazuju jednadžbe:



Reakcija (2.3.1) nije dio mehanizma satne reakcije. Miješanjem otopina željeza(III) i tiosulfata odmah nastaje kompleks $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)]^+$ koji se raspada kako željezovi(III) ioni reagiraju s jodidima. Reakcija (2.3.2) je spora, dok su (2.3.3) i (2.3.4) brze. Takav uzorak reakcija podudara se s već opisanim Landoltovim reakcijama (pogl. 2.2). Trijodidi koji nastanu u reakciji željezovih(III) kationa i jodida brzo će reagirati s tiosulfatom i biti uklonjeni iz reakcijske smjese. U trenutku kada izreagira sav tiosulfat, koji je limitirajući reagens, koncentracija trijodidnih iona će naglo porasti i oni će u brznoj reakciji sa škrobom dati tamnoplavi kompleks.

Metoda početnih brzina prikladna je za kinetičko istraživanje ove satne reakcije.

Željezovi(III) kationi reagiraju s tiosulfatom i jodidima. Budući da je reakcija s tiosulfatom brza, početna koncentracija željezovih(III) kationa bit će umanjena za početnu koncentraciju

tiosulfata. Takvo smanjenje postojat će sve dok se ne reagira sav tiosulfat, koji je po postavci reakcije limitirajući reagens i koncentracija mu je relativno mala. Tiosulfat i Fe^{3+} reagiraju u stehiometrijskom omjeru 1:1, pa je negativna promjena koncentracije željeza(III) jednaka početnoj koncentraciji tiosulfata:

$$-\Delta c(\text{Fe}^{3+}) = c_0(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \quad (2.3.5)$$

Željezo(III) sudjeluje i u reakciji s jodidnim anionima, a brzinu te reakcije moguće je prema j. (1.1.4.7) aproksimirati kao:

$$v_0 \approx -\frac{\Delta c(\text{Fe}^{3+})}{\Delta t} \quad (2.3.6)$$

Uvrštavanjem j. (2.3.5) u j. (2.3.6) dobiva se:

$$v_0 \approx \frac{c_0(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{\Delta t}, \quad (2.3.7)$$

pri čemu je $c_0(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ početna koncentracija tiosulfata, a Δt vremenski interval od trenutka miješanja otopina do pojave tamnoplave boje otopine. Bitno je osigurati da je Δt malen kako bi vrijedila aproksimacija metode početnih brzina (potpoglavlje 1.1.4). Zakon brzine reakcije moguće je izraziti jednadžbom (2.3.8) prema j. (1.1.2.1):

$$v = k c(\text{Fe}^{3+})^x c(\text{I}^-)^y \quad (2.3.8)$$

pri čemu su x i y parcijalni redovi reakcije s obzirom na željezove(III) katione, odnosno jodidne anione. Budući da se mjeri početna brzina reakcije, zakon brzine reakcije moguće je napisati kao:

$$v_0 = k c_0(\text{Fe}^{3+})^x c_0(\text{I}^-)^y \quad (2.3.9)$$

Uvrštavanjem j. (2.3.7) u j. (2.3.9) dobiva se:

$$-\frac{c_0(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{\Delta t} = k c_0(\text{Fe}^{3+})^x c_0(\text{I}^-)^y \quad (2.3.10)$$

Preuređenjem gornje jednadžbe dobiva se:

$$\Delta t = \frac{c_0(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{k c_0(\text{Fe}^{3+})^x c_0(\text{I}^-)^y} \quad (2.3.11)$$

odnosno logaritmiranjem:

$$\ln \Delta t = \ln \frac{c_0(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{k} - x \ln c_0(\text{Fe}^{3+}) - y \ln c_0(\text{I}^-) \quad (2.3.12)$$

Pomoću jednadžbe (2.3.12) moguće je odrediti parcijalne redove reakcije x i y i konstantu brzine reakcije. Koristi se metoda izolacije – u prvoj seriji mjerenja početna koncentracija jednog reaktanta drži se konstantnom, dok se istraživanja provode pri različitim početnim koncentracijama drugog reaktanta. U drugoj seriji mjerenja se provode pri različitim koncentracijama onog reaktanta čija je koncentracija bila konstantna u prvoj seriji. Tako će biti moguće pratiti ovisnost Δt o $c_0(\text{Fe}^{3+})$ i $c_0(\text{I}^-)$.

Bauer i sur. takvim su pristupom zaključili da je satna reakcija željezovih(III) kationa i jodidnih aniona prvog reda s obzirom na željezove(III) katione i drugog reda s obzirom na jodidne anione.¹⁶ Na temelju dobivenih rezultata predložili su sljedeći mehanizam reakcije:



Kako bi se zbila reakcija (2.3.15), čiji se produkti mogu opaziti zbog indikatora u reakcijskoj smjesi, za reakciju trebaju biti dostupna dva dijodidna aniona. Za redukciju jednog Fe^{3+} u kojoj nastaje i jedan dijodidni anion potrebna su dva jodidna aniona: prvi u reakciji (2.3.13), a drugi u reakciji (2.3.14). Da bi nastala dva dijodidna aniona, potrebno je reducirati dva Fe^{3+} – zato je u reakciji (2.3.2) apsolutna vrijednost stehiometrijskog broja željeza(III) dva. Za jodidne anione u reakciji (2.3.2) ta vrijednost je tri jer su za svaku od dvije reakcije redukcije Fe^{3+} potrebna dva

jodidna aniona. Dakle, potrebna su ukupno četiri jodidna aniona, a jedan se jodid regenerira u reakciji (2.3.15).

Na taj je način uspješno istražena kinetika kemijske reakcije i pretpostavljen mehanizam reakcije.

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. P. Atkins, J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, 8th ed., W. H. Freeman and Company, New York, 2006, str. 809.
2. H. Landolt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **19** (1886) 1317–1365.
3. D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 9th ed., Brooks/Cole, Cengage Learning, elektroničko izdanje, 2014, str. 504.
4. S. Pesek, M. Lehene, A. M. V. Brânzanic, R. Silaghi-Dumitrescu, *Molecules* **27** (2022) 8974.
5. A. K. Horváth, I. Nagypál, *ChemPhysChem* **16** (2015) 588–594.
6. G. Lente, G. Bazsa, I. Fábián, *New. J. Chem.* **31** (2007) 1707.
7. S. O. Rawling, J.W. Glassett, *J. Phys. Chem.* **29** (1925) 414–420.
8. W. M. Scheper, D. W. Magerum, *Inorg. Chem.* **31** (1992) 5466–5473.
9. J. J. Fortman, *J. Chem. Educ.* **69** (1992) 236.
10. H. N. Alyea, *J. Chem. Educ.* **54** (1977) 167.
11. R. H. Simoyi, M. Manyonda, J. Masere, M. Mtambo, I. Ncube, H. Patel, I. R. Epstein, K. Kustin, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 770–774.
12. L. Xu, A. K. Horváth, *J. Phys. Chem A* **118** (2014) 6171–6180.
13. T. Limpanuparb, C. Ruchawapol, D. Sathainthammanee, *J. Chem. Educ.* **96** (2019) 812–818.
14. J. Billingham, P. V. Coveney, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **89** (1993) 3021.
15. N. Német, G. Holló, G. Schuszter, D. Horváth, A. Tóth, F. Rossi, I. Lagzi, *Chem. Commun.* **58** (2022) 5777–5780.
16. J. Bauer, V. Tomišić, P. B. A. Vrkljan, *J. Chem Educ.* **85** (2008) 1123–1125.