

## Ćwiczenie nr B6

# WPŁYW SIŁY JONOWEJ ROZTWORU NA SZYBKOŚĆ REAKCJI CHEMICZNEJ – EFEKT SOLNY BRÖNSTEDA

## I. Cel ćwiczenia

Wyznaczając stałą szybkości reakcji chemicznej celem ćwiczenia jest zbadanie czy obecność jonów nie biorących udziału w reakcji wpływa na jej szybkość.

## II. Zagadnienia wprowadzające

1. Definicja szybkości reakcji chemicznej.
2. Stała szybkości reakcji – metody wyznaczania.
3. Czynniki wpływające na szybkość reakcji chemicznej:
  - stężenie reagentów,
  - temperatura,
  - katalizator,
  - obecność jonów w roztworze - efekt solny Brönsteda.
4. Prawo Lamberta-Beera.
5. Siła jonowa roztworu (graniczne prawo Debye'a-Hückela).

### Literatura obowiązuująca:

1. R. Brdička, *Podstawy chemii fizycznej*, PWN, Warszawa, 1970.
2. Praca zbiorowa, *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa, rocznik, wydanie dowolne.
3. E. Szyszko, *Instrumentalne metody analityczne*, PZWL, 1971.
4. W. Szczepaniak, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, PWN, Warszawa, 1985, str. 298–300.
5. P.W. Atkins, *Podstawy chemii fizycznej*, PWN, Warszawa, 1999.
6. P.W. Atkins, *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa, 2001.

### III. Część teoretyczna

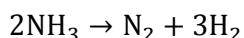
#### III. 1. Szybkość reakcji

Szybkość reakcji  $v$  to wielkość charakteryzująca stosunek zmiany stężeń produktów (substratów) do czasu trwania reakcji chemicznej.

$$v = \pm \frac{dc}{dt} \quad (1)$$

gdzie:  $c$  – stężenie reagenta (produktu – znak plus lub substratu – znak minus),  
 $t$  – czas trwania reakcji.

Na przykład, szybkość reakcji rozpadu amoniaku:



dla substratów można zilustrować równaniem:

$$v = -\frac{dn_{\text{NH}_3}}{dt} \quad (2)$$

a dla produktów następującą zależnością:

$$v = \frac{dn_{\text{N}_2}}{dt} \quad \text{lub} \quad v = \frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} \quad (3)$$

Dla rozważanej reakcji szybkość tworzenia się poszczególnych produktów jest różna. W wyniku rozpadu dwóch moli amoniaku powstaje nie tylko mol azotu, ale w tym samym czasie powstają również trzy mole wodoru. Szybkość reakcji wyrażona równaniem (1) jest zależna od rodzaju rozważanego reagenta. Aby tę zależność wyeliminować, w równaniu określającym szybkość reakcji wprowadza się współczynniki stechiometryczne reakcji (dodatnie dla produktów a ujemne dla substratów). Dla rozważanej reakcji można napisać:

$$\frac{dn_{\text{NH}_3}}{(-2)dt} = \frac{dn_{\text{N}_2}}{dt} = \frac{dn_{\text{H}_2}}{3dt} \quad (4)$$

Tak więc szybkości reakcji podzielone przez współczynniki stechiometryczne są sobie równe, tak jak zmiany liczby moli reagentów w danym czasie do ich współczynników stechiometrycznych:

$$d\xi = \frac{dn_{\text{NH}_3}}{-2} = \frac{dn_{\text{N}_2}}{1} = \frac{dn_{\text{H}_2}}{3} \quad (5)$$

gdzie:  $\xi$  oznacza **postęp reakcji** wyrażony ogólnym wzorem:

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (6)$$

a  $\nu_i$  to współczynnik stechiometryczny  $i$ -tego reagenta (dodatni dla produktów, ujemny dla substratów reakcji).

Dlatego też zgodnie z zaleceniem Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) szybkość reakcji definiuje się ostatecznie jako:

$$v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{dn_i}{\nu_i dt} \quad (7)$$

Powyższe równanie (7) uniezależnia szybkość reakcji od rodzaju reagenta, którego użyto do pomiaru szybkości reakcji.

### III. 2. Rząd reakcji

Szybkość reakcji można powiązać ze stężeniem reagujących reagentów. Taka forma wyrażania szybkości reakcji nosi nazwę **równania kinetycznego reakcji**. Ogólne równanie kinetyczne reakcji ma postać:

$$v = k \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta \cdot c_C^\chi \dots \quad (8)$$

gdzie:  $c_A, c_B, c_C \dots$  – stężenie reagentów  $A, B, C \dots$ ,  $k$  – **stała szybkości reakcji**.

Wykładniki potęgowe  $\alpha, \beta, \chi$  noszą nazwę **rzędu reakcji** a ich suma to **całkowity rząd reakcji ( $n$ )**:

$$n = \alpha + \beta + \chi + \dots \quad (9)$$

Wartość  $k$  liczbowo równa jest szybkości reakcji, gdy stężenia wszystkich reagujących produktów są równe jednościami. Współczynnik  $k$  jest charakterystyczny dla danej reakcji i jest niezależny od stężeń reagentów. Jego wartość może zmieniać się wraz z temperaturą, dodatkiem katalizatora, siłą jonową roztworu dla substancji reagujących jonowo.

### III. 3. Wyznaczanie stałej szybkości reakcji

Wyznaczenie stałej szybkości reakcji wymaga znalezienia zależności pomiędzy czasem reakcji a stężeniem reagentów. Można ją wyprowadzić poprzez połączenie równania (1) oraz równania (8) – otrzymuje się wtedy tzw. *całkowe równanie kinetyczne reakcji*.

Dla reakcji I rzędu otrzymujemy zależność:

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c \quad (10)$$

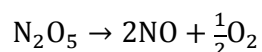
Całkując lewą stronę równania w granicach od  $c = c_0$  do  $c$  a prawą od  $t = t_0$  do  $t$  otrzymujemy:

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = \int_{t_0}^t k_1 dt \quad (11)$$

a po scałkowaniu otrzymuje się zależność:

$$\ln \frac{c}{c_0} = -k_1 t \Rightarrow \ln c = \ln c_0 - k_1 t \quad (12)$$

Przykładem takiej reakcji może być rozpad pięciotlenku diazotu:



Z równania (12) wynika, że logarytm stężenia substratu w reakcji pierwszego rzędu maleje liniowo wraz z czasem trwania reakcji.

Z równania kinetycznego można wyznaczyć także **czas połówkowy reakcji**, tj. czas, w którym stężenie substratu zmniejszy się o połowę:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \quad (13)$$

Dla reakcji **II rzędu**, przy założeniu, że stężenia substratów są sobie równe otrzymujemy zależność:

$$\frac{dc}{dt} = -k_2 c^2 \quad (14)$$

a po jej przekształceniu i scałkowaniu równanie:

$$\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^2} = \int_{t_0}^t k_2 dt \quad (15)$$

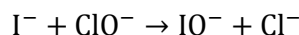
$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k_2 t \Leftrightarrow \frac{c_0 - c}{c \cdot c_0} = k_2 t \quad (16)$$

Z powyższego wyrażenia wynika, że dla reakcji II rzędu odwrotność stężenia substratu rośnie liniowo z czasem.

**Czas połowkowy reakcji II** rzędu opisuje wzór:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 c_0} \quad (17)$$

Przykładem tego typu reakcji może być:



### III. 4. Teoria absolutnych szybkości reakcji Eyringa – teoria kompleksu aktywnego

Jedną z bardzo istotnych cech reakcji chemicznych jest ich czułość na zmiany temperatury. Zmiana temperatury może wpłynąć na wartość stałej równowagi reakcji, co może zmienić jej szybkość, czyli stałą szybkości reakcji.

Wpływ temperatury na wartość stałej równowagi reakcji określa *efekt energetyczny reakcji* ( $\Delta H$ ), natomiast wpływ temperatury na szybkość reakcji określa wartość *energii aktywacji reakcji*. Wyjaśnienie tego zjawiska dla reakcji przebiegających w ciekłych roztworach opracował Eyring na gruncie termodynamiki. Podstawowym założeniem teorii Eyringa jest to, że etapem przejściowym w reakcji chemicznej pomiędzy substratami a produktami jest kompleks aktywny. W tym przypadku schematycznie drogę reakcji chemicznej można przedstawić następującym wyrażeniem:



gdzie:  $(AB)^*$  oznacza *przejściowy kompleks aktywny* utworzony na skutek zderzenia się cząsteczek reagentów.

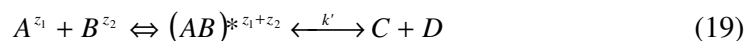
Kompleks aktywny jest układem nietrwałym, którego nie można wyizolować ze środowiska reakcji. Ma on bardzo krótki czas życia i rozpada się z utworzeniem produktów (C i D) bądź z odtworzeniem substratów A i B.

Teoria absolutnej szybkości reakcji Eyringa pozwoliła na wyjaśnienie sensu fizycznego parametrów równania Arrheniusa, oraz na wpływu siły jonowej roztworu na szybkość reakcji chemicznej.

### III. 5. Wpływ siły jonowej roztworu na szybkość reakcji chemicznej

Zaobserwowano, że na szybkość niektórych reakcji chemicznych ma wpływ obecność mocnych elektrolitów w roztworach reakcyjnych. Należy zaznaczyć, że żaden z jonów elektrolitu nie jest katalizatorem badanej reakcji. Taki efekt nazwano **pierwotnym efektem solnym** lub **efektem solnym Brönsteda**.

Rozważmy reakcję pomiędzy jonami  $A$  i  $B$  o ładunkach  $z_1$  i  $z_2$ . Schematycznie, z uwzględnieniem powstawania kompleksu aktywnego, można przedstawić ją w następujący sposób:



gdzie:  $(AB)^{*z_1+z_2}$  oznacza *aktywny kompleks*.

Stała równowagi tworzenia tego kompleksu wyrażona jest ogólnym wzorem:

$$K^* = \frac{a_{(AB)^*}}{a_A a_B} = \frac{c_{(AB)^*} \gamma_{(AB)^*}}{c_A c_B \gamma_A \gamma_B} \quad (20)$$

gdzie:  $a$  – aktywność danej substancji,  $\gamma$  – współczynnik aktywności,  $c$  – stężenie molowe.

Szybkość reakcji (19) jest określona przez szybkość rozpadu kompleksu aktywnego, przy czym według teorii kompleksu aktywnego jest to reakcja pierwszego rzędu, tak więc:

$$v = k' c_{(AB)^*} \quad (21)$$

Z równania (20) można obliczyć stężenie kompleksu aktywnego:

$$c_{(AB)^*} = K^* c_A c_B \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{(AB)^*}} \quad (22)$$

Tak więc równanie (21) na szybkość reakcji ma postać:

$$v = k' K^* c_A c_B \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{(AB)^*}} = k_0 c_A c_B \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{(AB)^*}} \quad (23)$$

gdzie:  $k_0 = k' K^*$ .

Jeśli reakcja  $A+B$  jest reakcją drugiego rzędu, to równanie kinetyczne na szybkość reakcji (19) można napisać w następującej postaci:

$$v = k c_A c_B \quad (24)$$

Porównując równanie (23) i (24) otrzymamy:

$$k = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{(AB)^*}} \quad (25)$$

Współczynniki aktywności reagujących jonów oraz kompleksu aktywnego można określić przy pomocy teorii Debye'a i Hückela z 1924 roku, która po raz pierwszy uwzględniła oddziaływania między jonami w roztworze. Zakłada ona istnienie sił kulombowskich między rozpatrywanym jonem a pozostałymi jonami w roztworze. Energia potencjalna tych oddziaływań jest większa dla jonów bliskich i mniejsza dla odległych, ponieważ jest odwrotnie proporcjonalna do odległości. Ponieważ liczba jonów rośnie proporcjonalnie wraz z drugą potęgą odległości nie wolno zaniebysać oddziaływania jonów znajdujących się w pewnej odległości od danego jonu. Dla roztworów rozcieńczonych współczynnik aktywności można określić zależnością zwaną granicznym prawem Debye'a-Hückela:

$$\log \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I} \quad (26)$$

gdzie:  $z_i$  – ładunek  $i$ -tego jonu,  $A$  – stała, zależna od temperatury i rodzaju rozpuszczalnika (dla roztworów wodnych w temperaturze pokojowej  $A = 0,509$ ),  $I$  – siła jonowa roztworu.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (27)$$

Na podstawie równań (25) i (27) można zapisać:

$$\log \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{(AB)^*}} = -A \sqrt{I} (z_A^2 + z_B^2 - z_{(AB)^*}^2) \quad (28)$$

Ponieważ ładunek kompleksu aktywnego jest równy sumie ładunków tworzących go jonów:

$$z_{(AB)^*} = z_A + z_B \quad (29)$$

równanie (28) przyjmie postać:

$$\log \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{(AB)^*}} = 2A z_A z_B \sqrt{I} \quad (30)$$

a po podstawieniu równania (30) do równania (25) otrzymujemy:

$$\log k = \log k_0 + 2A z_A z_B \sqrt{I} \quad (31)$$

Jak wynika z równania (31) wartość stałej szybkości reakcji zmienia się wraz ze wzrostem siły jonowej roztworu. Charakter tych zmian zależy od znaku reagujących jonów. Jeśli ich znaki są takie same to wzrost siły jonowej roztworu powoduje wzrost wartości stałej szybkości reakcji, co oznacza, że zwiększenie stężenia elektrolitu, którego jony nie biorą udziału w reakcji wpływa na jej szybkość. W przypadku, kiedy reagujące jony są przeciwnych znaków, wtedy wzrost siły jonowej roztworu powoduje zmniejszenie stałej szybkości reakcji – tak więc szybkość reakcji maleje wraz ze wzrostem stężenia elektrolitu nie biorącego udziału w rozważanej reakcji chemicznej.

### III. 6. Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego – Prawa Lamberta-Beera

Promieniowanie elektromagnetyczne może być pochłaniane przez materię. Pochłonięcie kwantu promieniowania powoduje wzbudzenie elektronowe atomów lub cząsteczek. Energia potrzebna do takiego wzbudzenia w zależności od cząstki wzbudzonej materii waha się od kilku do kilkuset elektronowoltów. Dlatego też absorbowane fotony leżą w granicach światła widzialnego lub promieniowania nadfioletowego. Pochłanianie promieniowania przez materię nosi nazwę **absorpcji promieniowania**.

Jedną z konsekwencji pochłaniania promieniowania elektromagnetycznego jest barwa otaczających nas przedmiotów. Światło widzialne (białe) składa się z promieniowania elektromagnetycznego o różnej długości fali odpowiadającej barwom wszystkich kolorów od czerwonego poprzez pomarańczowy, żółty, zielony, niebieski do fioletowego. Usunięcie z widzialnej części promieniowania elektromagnetycznego którejś z „barw” na skutek pochłaniania (absorpcji) promieniowania powoduje, że otrzymujemy barwę komplementarną. Na przykład, absorpcja przez substancję promieniowania elektromagnetycznego odpowiadającego barwie czerwonej będzie powodowała, że dany obiekt będzie miał kolor zielony, barwy fioletowej – kolor żółty itd.). Postrzeganie przez nas barw jest zjawiskiem bardzo złożonym i subiektywnym. Substancje wchodzące w skład danego obiektu mogą absorbować promieniowanie elektromagnetyczne o różnej długości fali. W skrajnym przypadku (ciała doskonale czarne) całe spektrum promieniowania z zakresu widzialnego, padającego na taki obiekt, jest absorbowane. Ponadto oko każdego człowieka charakteryzuje się nieco inną wrażliwością postrzegania kolorów. Niemniej jednak w głównej mierze barwa otaczających nas przedmiotów jest



konsekwencją oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego (światła) z materią.

Absorpcja promieniowania przez daną substancję zależy od:

- rodzaju substancji,
- energii promieniowania (częstości, długości fali promieniowania),
- długości drogi promieni elektromagnetycznych w próbce (grubości warstwy absorpcyjnej),
- molowego stężenia substancji w próbce.

Absorpcję promieniowania można wyrazić przy pomocy transmitancji  $T$  lub absorpcji  $A$ .

**Transmitancja  $T$**  jest to stosunek *natężenia promieniowania przechodzącego przez próbkę  $I$*  do *natężenia promieniowania padającego na próbkę  $I_0$* :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (32)$$

**Absorbancja  $A$**  nazywana także ekstynkcją lub gęstością optyczną jest zdefiniowana jako:

$$A = -\log T = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I} \quad (33)$$

Absorpcja promieniowania określona jest przez dwa prawa:

### III. 6.1. Prawo Lamberta

Względne zmniejszenie natężenia światła przechodzącego przez układ jest niezależne od natężenia światła padającego:

$$\frac{\Delta I}{I_0} = \text{const} \quad (34)$$

Natężenie promieniowania zmienia się o ten sam ułamek w każdej warstwie o tej samej grubości układu absorbującego:

$$\Delta I \sim l$$

gdzie:  $l$  – grubość warstwy absorbującej.

### III. 6.2. Prawo Beera

Natężenie promieniowania przechodzącego przez ośrodek absorbujący jest proporcjonalne do liczby centrów absorbujących:

$$\Delta I \sim c$$

gdzie:  $c$  – stężenie molowe substancji absorbującej promieniowanie.

Prawa te są spełnione jeżeli:

- promieniowanie padające na układ stanowi wiązkę równoległą i monochromatyczną,
- warstwa substancji absorbującej jest jednolita (homogeniczna),
- układ absorbujący ma centra absorpcyjne działające niezależnie od siebie,
- można zaniedbać następujące procesy towarzyszące absorpcji promieniowania takie jak: rozproszenie światła, reakcje fotochemiczne, obsadzanie stanów wzbudzonych, procesy wielofotonowe.

Często te dwa prawa są stosowane razem i znane pod nazwą **prawa Lamberta-Beera**.

Absorbancja promieniowania elektromagnetycznego jest proporcjonalna do drogi optycznej  $l$  i stężenia molowego  $c$  (dla fazy gazowej do ciśnienia) substancji absorbującej.

Matematycznie prawo to można wyrazić w postaci:

$$-\frac{dI}{dl} = \epsilon c l \quad (35)$$

gdzie:  $\epsilon$  – stała proporcjonalności.

Po scałkowaniu równania (35) otrzymujemy:

$$\ln \frac{I_0}{I} = \epsilon c l \Rightarrow \log \frac{I_0}{I} = A = \epsilon c l \quad (36)$$

Jeżeli stężenie absorbującej substancji jest wyrażone w mol  $\text{dm}^{-3}$  a droga optyczna  $l$  w cm to  $\epsilon$  nosi nazwę *molowego współczynnika absorpcji*.

Przyrządy rejestrujące wielkość absorbancji lub transmitancji nazywamy spektrofotometrami. Większość spektrofotometrów rejestruje zmiany wielkości  $A$  lub  $T$  w zależności od długości fali lub jej częstości. Ze względu na to, że absorbancja jest liniowo zależna od drogi optycznej oraz stężenia molowego absorbującej substancji znajduje większe zastosowanie w praktyce. W przypadku, gdy w badanym układzie znajduje się kilka substancji absorbujących promieniowanie o danej długości fali, absorbancja układu jest równa sumie absorbancji poszczególnych składników układu – jest to tzw. **prawo addytywności absorbancji**:

$$A = \sum_i A_i = \sum_i \epsilon_i c_i l \quad (37)$$

Przy pomocy wyżej omówionych praw można z dużą dokładnością określić stężenie substancji absorbującej promieniowanie dla roztworów rozcieńczonych

( $c < 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>). Tylko w takich roztworach współczynnik  $\varepsilon$  nie zależy od współczynnika załamania światła (w przeciwieństwie do roztworów stężonych).

### **III. 6.3. Odchylenia od prawa Lamberta Beera**

Odchylenia od prawa Lamberta-Beera mogą występować z przyczyn aparaturowych lub wynikać z właściwości badanych układów.

Instrumentalne przyczyny odchylenia od prawa Lamberta-Beera są następujące:

- niehomogeniczna wiązka promieniowania – brak monochromatyczności promieniowania wiązki może powodować zarówno odchylenia dodatnie jak i ujemne, ponieważ molowy współczynnik absorbancji zależy od długości fali;
- występowanie promieniowania rozproszonego; zjawisko to jest widoczne szczególnie w przyrządach niskiej klasy, takich, w których detektor rejestruje zarówno promieniowanie przechodzące przez roztwór jak i rozproszone). – w przyrządach o dobrych parametrach technicznych ten problem nie istnieje.

Fizykochemiczne przyczyny odchylenia od prawa Lamberta-Beera:

- fluorescencja składników układu,
- zmiany stężenia spowodowane oddziaływaniem absorbujących substancji – asocjacją, kompleksowaniem,
- zmiany absorbancji spowodowane przejściem w stan jonowy badanej substancji – np. dysocjacją,
- zależność wartości  $\varepsilon$  od polaryzacji promieniowania.

Szczegółowo zagadnieniami dotyczącymi oddziaływania widzialnego promieniowania elektromagnetycznego z materią zajmuje się dział fizyki o nazwie optyka.

## IV. Część doświadczalna

### A. Aparatura i odczynniki

1. Aparatura:
  - Spektrofotometr Cecil CE1011
2. Sprzęt laboratoryjny:
  - kolbka miarowa o poj. 25 cm<sup>3</sup> – 4 szt.
  - pipeta miarowa o poj. 0,5 lub 1 cm<sup>3</sup> – 1 szt.
  - pipeta miarowa o poj. 2 cm<sup>3</sup> – 2 szt.
  - pipeta miarowa o poj. 10 cm<sup>3</sup> – 1 szt.
3. Odczynniki:
  - 1,5·10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup> wodny roztwór fioletu krystalicznego
  - 0,5 mol/dm<sup>3</sup> wodny roztwór Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
  - 0,5 mol/dm<sup>3</sup> wodny roztwór NaOH

### B. Wykonanie ćwiczenia

1. Określenie długości fali odpowiadającej maksymalnej absorbancji ( $\lambda_{max}$ ).

W tym celu należy roztwór wyjściowy fioletu krystalicznego rozcieńczyć dziesięciokrotnie przy pomocy wody destylowanej tak, aby uzyskać co najmniej 3 cm<sup>3</sup> roztworu. Następnie dla tak sporządzonego roztworu należy zmierzyć absorbancję  $A$  względem wody (instrukcja obsługi spektrofotometru Cecil CE1011, znajduje się na pracowni, przy aparacie). Pomiar należy przeprowadzić dla długości fali od 560 do 630 nm (co 10 nm). Przy wykonywaniu pomiarów należy pamiętać, że dla każdej długości fali należy ustawić wartość absorbancji równą 0 dla wody destylowanej.

2. Wykonanie 4 serii pomiarowych przy długości fali, dla której absorbancja jest największa.

W kolbkach o pojemności 25 cm<sup>3</sup> sporządzamy roztwory zgodnie z poniższą tabelą:

Numer serii	Objętość roztworu (cm <sup>3</sup> )			
	1,5·10 <sup>-4</sup> mol/dm <sup>3</sup> fioletu krystalicznego	0,5 mol/dm <sup>3</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O destylowanej	0,5 mol/dm <sup>3</sup> NaOH*
I	1,5	0	Uzupelnąć wodą do kreski	0,2
II	1,5	1		0,2
III	1,5	3		0,2
IV	1,5	6		0,2

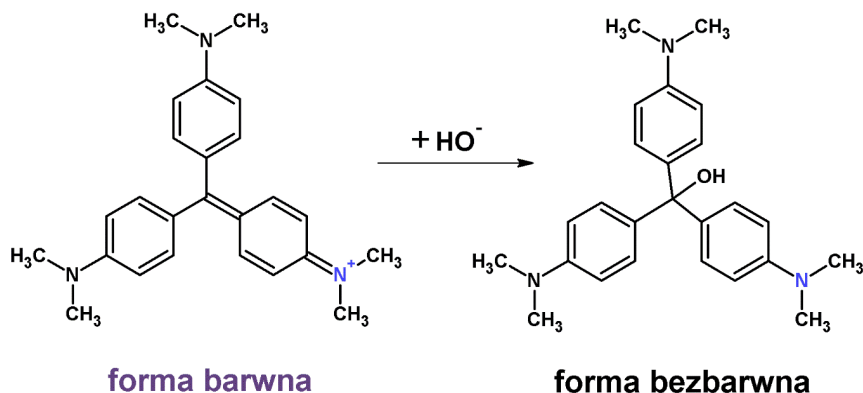
\*dodajmy tuż przed rozpoczęciem pomiaru (t=0).

Do sporządzonych roztworów fioletu z siarczanem VI sodu (do każdej serii) dodajemy bezpośrednio przed rozpoczęciem pomiaru  $0,2 \text{ cm}^3$   $0,5 \text{ mol/dm}^3$  roztworu NaOH ( $t=0$ ). Roztwór należy dokładnie wymieszać i przelać do przygotowanej kuwety.

Mierzmy i zapisujemy wartości absorbancji co 1 min (dla serii IV co 2 min) w czasie 12–14 min.

### C. Opracowanie wyników

**Fiolet krystaliczny** (chlorowodorek heksametylo-p-rozaniliny) jest jednym z ważniejszych zasadowych barwników trifenylometanowych. Stosuje się go do barwienia wyrobów z włókna poliakrylonitrylowego (anilany), wyrobów papierniczych i farb drukarskich oraz jako środek dezynfekcyjny (tzw. fiolet gencjanowy) i wskaźnik w analizie. Fiolet używany jest także w procesach barwienia drobnoustrojów, przede wszystkim w barwieniu metodą Grama – podstawowej próbie różnicującej bakterie. W środowisku zasadowym fiolet krystaliczny przechodzi w formę bezbarwną. Reakcja ta jest na tyle powolna, że można ją śledzić spektrofotometrycznie.



Jeśli w roztworze jest tak duży nadmiar jonów hydroksylowych, że podczas przebiegu reakcji ich stężenie można uważać za stałe, wówczas do opisu przemiany fioletu krystalicznego z formy barwnej w bezbarwną, można użyć równania kinetycznego pierwszego rzędu. Właśnie z taką sytuacją mamy do czynienia w przypadku badanej przez nas reakcji (stężenie NaOH jest około 450 razy wyższe niż stężenie fioletu krystalicznego). Zgodnie z prawem Lamberta-Beera mierzona absorbancja jest proporcjonalna do stężenia fioletu krystalicznego, czyli  $c/c_0 = A/A_0$ . Stałą szybkości reakcji znajdujemy graficznie.

1. Wyniki pomiarów należy przedstawić w tabeli:

t [s]	Objętość roztworu Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (cm <sup>3</sup> )							
	0		1		3		6	
	A	lnA	A	lnA	A	lnA	A	lnA

- Dla każdego z badanych roztworów wykreślić zależność  $\ln A = f(t)$ .
- Ze sporządzonych wykresów znaleźć graficznie stałą szybkości reakcji ( $k$ ).
- Dla każdego roztworu obliczyć wartość siły jonowej roztworu ( $I$ ), uwzględniając stężenie jonów pochodzących z dysocjacji Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oraz NaOH (stężenie jonów pochodzących z dysocjacji barwnika jest tak małe, że możemy je zaniedbać).
- Zebrać w tabeli wartości siły jonowej roztworu oraz odpowiadające im stałe szybkości reakcji.

Nr serii	$I$	$I^{1/2}$	$k$	$\log k$

- Narysować wykres zależności  $\log k = f(\sqrt{I})$ .
- We wnioskach należy określić:
  - Wpływ obecności soli na szybkość reakcji chemicznej.
  - Jaki typ efektu Brönsteda występuje (dodatni czy ujemny)? – odpowiedź uzasadnić.
  - Porównać wartość współczynnika kierunkowego otrzymanego z wykresu  $\log k = f(\sqrt{I})$  z wartością teoretyczną otrzymaną z równania (31).