



## Ćwiczenie nr 40a

# WYZNACZANIE STAŁEJ SZYBKOŚCI I RZĘDU REAKCJI (Rozkład szczawianu manganu)

## I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie rzędu reakcji, stałej szybkości reakcji i czasu połowicznej przemiany dla reakcji rozkładu szczawianu manganu.

## II. Zagadnienia wprowadzające

1. Właściwości optyczne substancji.
2. Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego.
3. Oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z materią.
4. Prawa Lamberta-Beera.
5. Odchylenia od prawa Lamberta-Beera.
6. Rzędowość i cząsteczkowość reakcji chemicznych.
7. Szybkość reakcji chemicznej.
8. Stała szybkości reakcji chemicznej.
9. Równania kinetyczne reakcji I i II rzędu.
10. Czas połowicznej przemiany.

### Literatura obowiązuca:

1. Praca zbiorowa, *Chemia fizyczna*, PWN, 2001.
2. K. Gumiński, *Wykłady z chemii fizycznej*, PWN, 1973.
3. N.M. Emanuel, D.L. Knorre, *Kinetyka chemiczna w układach jednorodnych*, PWN, 1983.
4. P.W. Atkins, *Podstawy chemii fizycznej*, PWN, 2001.
5. P.W. Atkins, *Chemia fizyczna*, PWN, 2002.

## III. Część teoretyczna

### III. 1. Kinetyka chemiczna

Kinetyka chemiczna jest to dział chemii fizycznej zajmujący się badaniem szybkości reakcji chemicznej. Znajomość szybkości reakcji chemicznej pozwala na:

- określenie, jak szybko zużywane są substraty reakcji chemicznej ulegając przemianie w produkty,
- określenie, w jaki sposób możemy wpływać na szybkość reakcji chemicznych przy pomocy różnych czynników, takich jak: temperatura, ciśnienie, stężenie reagentów, obecność katalizatorów,
- określenie, jak szybko osiągnany jest stan równowagi reakcji w danej mieszaninie reakcyjnej.

Badania nad szybkością reakcji chemicznej pozwalają w wielu wypadkach na zrozumienie mechanizmu reakcji chemicznej, tzn. poznanie elementarnych etapów reakcji.

Aby zbadać szybkość reakcji chemicznej oraz jej mechanizm należy:

- określić stechiometrię reakcji oraz jej ewentualnych reakcji ubocznych,
- zbadać zależność pomiędzy stężeniem produktów (lub substratów) a czasem trwania reakcji.

### III. 2. Szybkość reakcji chemicznej

Szybkość reakcji chemicznej definiuje się jako zmianę stężenia określonego reagentu w czasie. Jeśli rozważanym reagentem jest produkt reakcji to szybkość reakcji można określić jako:

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

gdzie  $c$  to stężenie produktu.

Jeśli rozważanym reagentem jest substrat, to szybkość reakcji można określić jako:

$$V = -\frac{dc}{dt} \quad (1a)$$

gdzie  $c$  to stężenie wybranego substratu.

Znak  $(-)$  w równaniu (1a) wynika z tego, że szybkość reakcji zawsze jest wielkością dodatnią. W czasie trwania reakcji stężenie substratu ulega zmniejszeniu i wartość wyrażenia  $dc$  jest ujemna.



Jeżeli stężenia reagentów wyrażane są w molach na decymetr sześcienny ( $\text{mol dm}^{-3}$ ), to szybkość reakcji wyraża się w molach na decymetr sześcienny razy sekunda ( $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ).

Jeżeli w równaniu stechiometrycznym reakcji współczynniki stechiometryczne produktów i substratów są różne, to zmiana stężenia poszczególnych reagentów w czasie jest proporcjonalna do wartości współczynnika stechiometrycznego przy danym reagenście. W takim przypadku, przy określaniu szybkości reakcji, należy zaznaczyć, w stosunku do jakiego reagentu prowadzimy badania, lub też zgodnie z rozważaniami termodynamicznymi, w równaniu na szybkość reakcji należy uwzględnić tzw. algebraiczne współczynniki stechiometryczne  $\eta_i$ , które są równe co do wartości bezwzględnej współczynnikom stechiometrycznym reakcji, i które dla produktów przyjmują wartości dodatnie a dla substratów ujemne:

$$V = \frac{dc_i}{\eta_i dt} \quad (2)$$

Szybkość reakcji można powiązać ze stężeniem reagujących substratów. Zależność pomiędzy szybkością reakcji chemicznej a stężeniem reagujących substratów oraz stechiometrią reakcji nazywamy **równaniem kinetycznym reakcji**:

$$V = k c_1^n c_2^m \quad (3)$$

gdzie  $n$  i  $m$  są **zazwyczaj** współczynnikami stechiometrycznymi rozważanej reakcji. Współczynnik proporcjonalności  $k$  z równania (3) nosi nazwę **stałej szybkości reakcji**.

Stała szybkości reakcji jest to szybkość reakcji, jeśli stężenie reagentów jest równe jedności. Wymiar stałej szybkości reakcji zależy od wartości współczynników stechiometrycznych reakcji. Po wstawieniu jednostki  $k$  do równania kinetycznego dla danej reakcji, szybkość reakcji powinna mieć wymiar  $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ .

Z równania kinetycznego reakcji wynika, że szybkość reakcji w danej temperaturze nie jest stała i maleje wraz z upływem czasu. Dlatego też, z równań (1), (2) i (3) możemy obliczyć jedynie szybkość reakcji w danej chwili, tzw. **chwilową szybkość reakcji**. Szybkość chwilową można też obliczyć z zależności stężenia substratów (lub produktów) reakcji od czasu. Szybkość reakcji chemicznej obliczamy z nachylenia stycznej w danym punkcie do krzywej zależności stężenia danego reagentu od czasu. W stałej temperaturze szybkość reakcji chemicznej maleje w czasie. Kiedy reagujący układ osiąga stan równowagi, wypadkowa szybkość reakcji chemicznej jest równa zero.

Na podstawie równania kinetycznego można przewidzieć, jaka będzie szybkość reakcji zachodzącej w mieszaninie reakcyjnej o określonym składzie oraz określić stężenie produktów i substratów w dowolnej chwili trwania procesu.



Postać równania kinetycznego reakcji daje nam ważne wskazówki co do mechanizmu badanej reakcji.

Rzeczywiste równania kinetyczne reakcji są modelowane na drodze doświadczalnej a nie na podstawie równania stechiometrycznego reakcji.

### III. 3. Cząsteczkowość reakcji chemicznej

Pod pojęciem **cząsteczkowości reakcji** rozumiemy ilość cząsteczek biorących udział w elementarnym akcie reakcji. Z kinetycznego punktu widzenia reakcje dzielimy na jedno i wielocząsteczkowe. Pojęcie cząsteczkowości wiąże się z jednym etapem reakcyjnym a nie z całą reakcją jako całością.

**Reakcja jednocząsteczkowa** (monomolekularna) – w reakcji tej następuje rozpad pojedynczej cząsteczki na fragmenty, lub przegrupowanie tworzących cząsteczkę atomów. Do tego typu reakcji zaliczamy reakcje dysocjacji termicznej, rozpadu promieniotwórczego, izomeryzacji.

**Reakcja dwucząsteczkowa** (bimolekularna) – w reakcji tej następuje łączenie się dwóch cząsteczek.

Zderzenie więcej niż trzech cząsteczek praktycznie rzecz biorąc jest niemożliwe, dlatego też dotychczas znane reakcje są najwyżej trójcząsteczkowe.

### III. 4. Rząd reakcji

Reakcje chemiczne możemy podzielić ze względu na ich kinetykę. Podstawą tej klasyfikacji jest charakter zmian stężenia reagentów w czasie. Taki podział reakcji oparty jest na pojęciu **rzędu reakcji**.

Można rozpatrywać **rząd cząstkowy reakcji**, ze względu na wybrany reagent lub **całkowity rząd reakcji**. **Cząstkowy rząd reakcji** ze względu na wybrany reagent jest to wykładnik potęgi, w której występuje dany reagent w równaniu kinetycznym reakcji. **Całkowity rząd reakcji** jest to suma rzędów wszystkich poszczególnych reagentów, czyli suma wykładników potęg występujących przy stężeniach reagentów w równaniu kinetycznym reakcji. Rząd reakcji nie musi być wielkością całkowitą. Równanie stechiometryczne reakcji może nam dać jedynie wstępne informacje odnośnie do rzędu reakcji.

Równanie kinetyczne reakcji możemy również przedstawić w postaci całkowitej. Taka forma równania jest bardzo przydatna, ponieważ na jej podstawie możemy określić stężenie reagentów w dowolnym czasie trwania reakcji.

Postać całkową równania kinetycznego reakcji otrzymujemy poprzez połączenie równania na szybkość reakcji (równanie 2) z równaniem kinetycznym (równanie 3). Dla substratów otrzymujemy:

$$-\frac{dc}{dt} = kc_1^n c_2^m \dots \quad (4)$$

Na podstawie równania (4), dla reakcji 0 rzędu, wiedząc że  $-\frac{dc}{dt} = k$ , otrzymujemy:



$$-dc = kdt \Rightarrow -\int_{c_0}^c dc = \int_{t=0}^t kdt \Rightarrow c = c_0 - kt \quad (5)$$

Reakcje rzędu zerowego to takie reakcje, których szybkość nie zależy od stężenia. Do takich reakcji zaliczamy reakcje fotochemiczne, niektóre reakcje polimeryzacji i izomeryzacji. Stężenie substratu takiej reakcji jest proporcjonalne do czasu trwania reakcji oraz do jej stałej szybkości.

Dla reakcji I rzędu wiedząc że  $-\frac{dc}{dt} = kc$  otrzymujemy:

$$-\frac{dc}{c} = kdt \Rightarrow -\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = \int_0^t kdt \quad (6)$$

Po podstawieniu:

$$\ln c - \ln c_0 = -kt \quad (7)$$

otrzymujemy następującą zależność:

$$\ln c = -kt + \ln c_0 \quad (8)$$

Równanie (8) pozwala na wyznaczenie stężenia substratu reakcji pierwszorzędowej. Jeśli reakcja jest pierwszorzędowa to zgodnie z równaniem (8), logarytm naturalny ze stężenia substratu jest liniową funkcją czasu ( $\ln c = f(t)$ ). Znając stężenia substratów i produktów w danej chwili reakcji, przy pomocy metod matematycznych lub graficznie, ze współczynnika kierunkowego prostoliniowej zależności (równanie 8) można obliczyć stałą szybkości reakcji.

Reakcje, które przebiegają według równania kinetycznego I rzędu to m.in.:

- reakcja rozpadu etanu na rodniki  
 $C_2H_6 \rightarrow 2CH_3^\bullet$
- reakcja izomeryzacji cyklopropanu  
 cyklopropan  $\rightarrow$  propen
- reakcja rozpadu pięciotlenku diazotu  
 $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$

Dla reakcji II rzędu, wiedząc że  $-\frac{dc}{dt} = kc_1c_2$ , przy założeniu, że stężenia początkowe substratów są sobie równe ( $c_1 = c_2 = c$ ), równanie (4) przybierze postać:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2 \quad (9)$$



czyli:

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^2} = \int_0^t k dt \quad (10)$$

Ostatecznie otrzymamy:

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt \quad (11)$$

czyli:

$$\frac{1}{c} = kt + \frac{1}{c_0} \quad (12)$$

Jeśli stężenia początkowe reagentów nie są takie same, to równanie kinetyczne jest bardziej skomplikowane.

Jeżeli reakcja jest reakcją II rzędu, to  $1/c$  jest wprost proporcjonalne do czasu trwania reakcji.

Reakcje, które spełniają równanie kinetyczne II rzędu to m.in. reakcje:

- syntezy jodowodoru  
 $H_2 + J_2 \rightarrow 2HJ$
- deuteru z HCl  
 $D_2 + HCl \rightarrow DH + DCl$
- powstawania cząsteczki jodu  
 $2J \rightarrow J_2$

Dla reakcji III rzędu, wiedząc że

$$-\frac{dc}{dt} = kc_1 c_2 c_3 \quad (13)$$

przy założeniu, że stężenia początkowe substratów są sobie równe ( $c_1=c_2=c_3$ ), równanie (13) przybierze postać:

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^3} = \int_0^t k dt \quad (14)$$

$$\frac{1}{2c^2} - \frac{1}{2c_0^2} = kt \quad (15)$$

czyli:



$$\frac{1}{c^2} = 2kt + \frac{1}{c_0^2} \quad (15a)$$

Ogólnie, dla równania n-tego rzędu, przy założeniu, że początkowe stężenia reagentów są takie same ( $c_1 = c_2 = c_n$ ) otrzymujemy:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n \Rightarrow \frac{1}{(n-1)c^{n-1}} = kt + \frac{1}{(n-1)c_0^{n-1}} \quad (16)$$

### III. 5. Wyznaczanie rzędu reakcji

Rząd reakcji jest wielkością, którą wyznacza się w sposób eksperymentalny. **Równanie stechiometryczne** reakcji może nam jedynie dawać **wskazówkę**, jakiego rzędu jest reakcja. Jednakże wszelkie **ustalenia** rzędu reakcji odbywają się **na drodze eksperymentalnej**.

Wyznaczenie rzędu reakcji jest równoznaczne z wyznaczeniem równania kinetycznego reakcji. Istnieje wiele metod pozwalających na wyznaczenie rzędu reakcji. Najważniejsze z nich to:

- Wykorzystanie całkowitej postaci równania kinetycznego reakcji (metoda podstawiania do wzoru).
- Metoda izolacyjna Ostwalda.
- Metoda szybkości początkowej – metoda różniczkowa van't Hoffa.
- Metoda całkowa.
- Metoda badania czasu połowicznego zaniku

#### III. 5.1. Wykorzystanie całkowitej postaci równania kinetycznego reakcji

Całkowa postać równania kinetycznego pozwala nam nie tylko określić stężenie danego produktu lub substratu w dowolnej chwili od rozpoczęcia reakcji, ale jest również pomocna przy wyznaczaniu rzędu reakcji. Metoda ta polega na wyznaczeniu stężenia wybranego produktu lub substratu w danej chwili, przez cały czas trwania reakcji. Otrzymane wyniki podstawiamy do całkowitej postaci równania kinetycznego, dla reakcji różnych rzędów.

Jeśli reakcja jest I rzędu, otrzymujemy prostoliniową zależność  $\ln c$  od czasu przebiegu reakcji. Jeśli reakcja jest II rzędu, to jest otrzymujemy prostoliniową zależność pomiędzy odwrotnością stężenia a czasem trwania reakcji. Szczegóły przedstawiono w tabeli 1.

**Tabela 1.** Prostoliniowe zależności zmiany stężenia substratu w czasie dla reakcji o różnej rzędowości, przy założeniu, że początkowe stężenia substratów są sobie równe.

Rząd reakcji	Równanie kinetyczne	Prostoliniowa zależność	Interpretacja geometryczna (zależność prostoliniowa)



I	$V = -kc$	$\ln c = -kt + \ln c_0$	$\ln c = f(t)$
II	$V = -kc^2$	$\frac{1}{c} = kt + \frac{1}{c_0}$	$\frac{1}{c} = f(t)$
III	$V = -kc^3$	$\frac{1}{c^2} = 2kt + \frac{1}{c_0^2}$	$\frac{1}{c^2} = f(t)$
<i>n</i> -ty	$V = -kc^n$	$\frac{1}{(n-1)c^{n-1}} = kt + \frac{1}{(n-1)c_0^{n-1}}$	$\frac{1}{(n-1)c^{n-1}} = f(t)$

### III. 5.2. Metoda izolacyjna Ostwalda

W metodzie izolacyjnej Ostwalda, reakcję przeprowadza się przy znacznym nadmiarze wszystkich, poza jednym substratem. Jeśli równanie kinetyczne danej reakcji ma postać:

$$V = kc_1^n c_2^m c_3^p \dots \quad (17)$$

w czasie trwania reakcji stężenia reagentów będących w dużym nadmiarze pozostają praktycznie stałe. Tak więc równanie kinetyczne dla danej reakcji można zapisać przy pomocy poniższego równania (tzw. forma pseudorzędowa):

$$V = k' c_1^n \quad (18)$$

gdzie  $k' = kc_2^m c_3^p \dots$ .

Dzięki takiej procedurze następuje redukcja rzędu reakcji. Dla zredukowanego równania znacznie łatwiej określić rząd reakcji niż dla jego pełnej formy. Korzystając np. z całkowitej formy równania kinetycznego reakcji można wyznaczyć rząd reakcji względem danej substancji.

Całą procedurę powtarzamy, wyznaczając rząd reakcji względem każdego reagenta. Całkowity rząd reakcji stanowi sumę rzędów reakcji pseudorzędowych.

### III. 5.3. Metoda szybkości początkowej (metoda różniczkowa van't Hoffa)

Metoda ta jest często stosowana w połączeniu z metodą izolacyjną Ostwalda. W metodzie tej mierzy się chwilową szybkość reakcji na początku jej przebiegu, powtarzając pomiary dla kilku różnych stężeń początkowych wybranego substratu.

Jeśli wybrany substrat oznaczymy jako A to, przy dużym nadmiarze pozostałych substratów, równanie kinetyczne przyjmuje postać opisaną równaniem (18). Początkowa szybkość reakcji jest określona wzorem:

$$V_0 = k' c_{A_0}^n \quad (19)$$

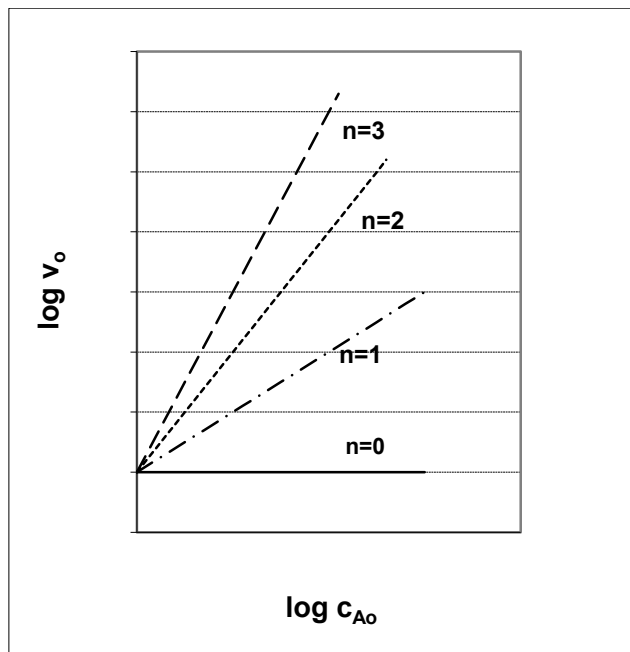
Logarytmując równanie (19) otrzymujemy:

$$\log V_0 = \log k' + n \log c_{A_0} \quad (20)$$





Zależność (20) to równanie linii prostej wiążące logarytm szybkości początkowych reakcji z logarytmem stężenia początkowego danego reagenta. Współczynnik kierunkowy tej prostej określa rząd reakcji (rysunek 1).



**Rys. 1.** Wyznaczanie rzędu reakcji metodą szybkości początkowych na podstawie prostoliniowych zależności  $\log V_0$  od  $\log c_{A_0}$ .

Jeżeli pomiary wykonujemy dla dwóch stężeń początkowych (należy pamiętać, że na podstawie takiego eksperymentu możemy otrzymać wynik obarczony dużym błędem) to  $n$  można wyrazić za pomocą wzoru:

$$n = \frac{\log \frac{v_1}{v_2}}{\log \frac{c_{a01}}{c_{a02}}} \quad (22)$$

Oznaczenie szybkości reakcji dla  $t = 0$  nie jest rzeczą prostą. W tym celu należy ekstrapolować nachylenie stycznej do krzywej zależności stężenia danego reagenta od czasu, w kierunku  $t = 0$  (stąd też inna nazwa tej metody – metoda różnicowa van't Hoffa).

### III. 5.4. Metoda całkowa Ostwalda-Zawidzkiego

W metodzie tej mierzony jest czas, w którym przereaguje określony ułamek substratu.

W tym celu sporządzamy wykres zależności liczby postępu reakcji  $x'$  od czasu  $t$  [s].



**Liczba postępu reakcji  $x'$**  jest to stosunek stężenia przereagowanego substratu do jego stężenia początkowego ( $c_0$ ):

$$x' = \frac{x}{c_0} \quad (22)$$

Z wykresu  $x' = f(t)$ , dla co najmniej dwu różnych stężeń początkowych danego substratu (wykresy umieszczone są na jednym układzie współrzędnych) odczytujemy wartość  $t_1$  i  $t_2$ , dla dowolnej wartości liczby postępu reakcji i wstawiamy je do równania określającego rząd reakcji:

$$n = 1 + \frac{\log(t_1/t_2)}{\log(c_{02}/c_{01})} \quad (23)$$

gdzie  $c_{01}$  i  $c_{02}$  to stężenia początkowe substratu dla 1 i 2 serii pomiarowej,  $t_1$  i  $t_2$  to czasy dla danej liczby postępu reakcji dla 1 i 2 serii pomiarowej.

### III. 5.5. Metoda badania czasu połowicznego zaniku

**Czas połowicznego zaniku** jest to czas, po którym stężenia substratów reakcji zmniejszą się do połowy początkowej wartości. Jeżeli w reakcji bierze udział więcej niż jeden substrat, o czasie połowicznego zaniku dla reakcji można mówić jedynie wtedy, kiedy stosunek stężeń poszczególnych substratów odpowiada ich stosunkom stechiometrycznym. W takim przypadku czas połowicznego zaniku jest taki sam dla wszystkich substratów reakcji. Do określenia czasu połowicznego zaniku również jest przydatne równanie kinetyczne reakcji. Jeśli do równań całkowych na rząd reakcji za  $c$  podstawimy wartość  $0,5c_0$ , to w zależności od rzędu reakcji otrzymamy odpowiednio równania pozwalające na obliczenie czasu połowicznego zaniku przedstawione w tabeli 2.



**Tabela 2.** Równania czasu połowicznego zaniku dla reakcji różnego rzędu.

Rząd reakcji	Równanie kinetyczne	Wyrażenie na czas połowicznej przemiany
I	$V = -kc$	$\tau = \ln 2/k$
II	$V = -kc^2$	$\tau = 1/(kc_0)$
III	$V = -kc^3$	$\tau = 3/(2kc_0^2)$

Z przedstawionych w tabeli 2 równań wynika, że:

- czas połowicznego zaniku dla reakcji pierwszego rzędu nie zależy od początkowego stężenia substancji, a jedynie od wartości stałej szybkości reakcji. Dlatego dla wielu reakcji pierwszorzędowych, czas połowicznego zaniku może być podawany jako wielkość charakterystyczna dla tej reakcji (np. dla reakcji rozpadu promieniotwórczego pierwiastków),
- czas połowicznego zaniku dla reakcji drugiego rzędu zależy od stężenia początkowego substratów i dlatego nie jest on charakterystyczną wielkością dla tej reakcji. Jednakże, jeśli udowodnimy, że czas połowicznego zaniku jest odwrotnie proporcjonalny do stężenia początkowego, wówczas mamy informację, że reakcja jest I rzędu,
- dla reakcji III rzędowych czas połowicznego zaniku jest odwrotnie proporcjonalny do kwadratu stężenia początkowego.



## IV Część doświadczalna

### A. Aparatura i odczynniki

#### 1. Aparatura:

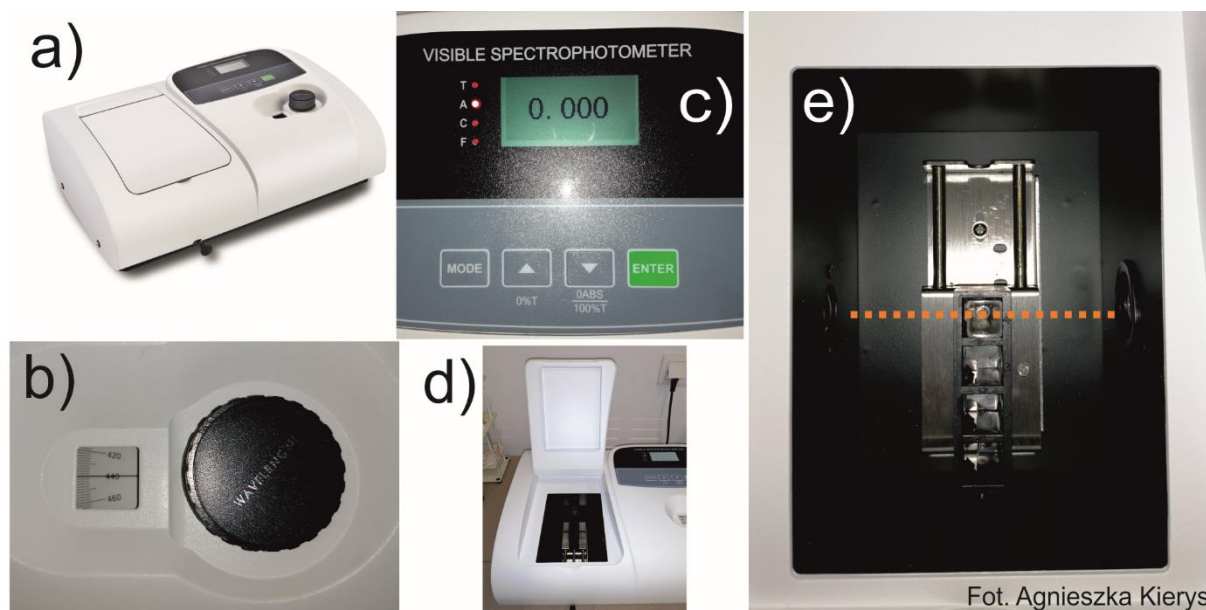
- spektrofotometr,
- kuwety poliwęglanowe o grubości  $d = 1$  cm,
- szkło laboratoryjne.

#### 2. Odczynniki:

- 0,01 molowy roztwór  $\text{KMnO}_4$ ,
- 0,1 molowy roztwór  $\text{MnSO}_4$ ,
- 0,1 molowy roztwór  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

### B. Obsługa spektrofotometru Vis METASH V-5000

Włączyć zasilanie przyrządu na 20 minut przed rozpoczęciem serii pomiarów. Przycisk znajduje się w prawym dolnym rogu na tylnej obudowie aparatu.



**Rys. 2.** Spektrofotometr Vis METASH V-5000 (a), pokrętko do ustawiania długości fali promieniowania elektromagnetycznego (b), panel sterowania spektrofotometru (c), otwarta komora pomiarowa (d), uchwyty na kuwetki wraz z zaznaczoną drogą optyczną wiązki światła (e).

1. Wymyć bardzo starannie (kolejno: wodą z detergentem, wodą z kranu, wodą destylowaną) 1 kuwetkę. Następnie napełnić kuwetkę wodą destylowaną.



Osuszyć ręcznikiem papierowym lub bibułą z zewnątrz i umieścić w czarnym uchwycie wewnątrz komory pomiarowej (rys. 2e). Optyczna droga wiązki światła jest zaznaczona pomarańczową przerywaną linią. Umieszczając kuwetkę w uchwycie należy zwrócić uwagę, czy wiązka promieniowania świetlnego przechodzi przez przezroczyste (gładkie) ścianki kuwetki.

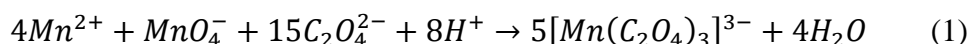
2. Żądaną długość fali ( $\lambda = 440 \text{ nm}$ ) ustawić za pomocą czarnego pokrętkła znajdujące się na przednim panelu aparatu (Rys. 2b).
3. Zamknąć pokrywę celi pomiarowej. Wciskając przycisk MODE ustawić podświetlenie czerwonej diody przy literce „A” (Rys. 2c). Nacisnąć przycisk „0ABS/100%T” (przycisk z grotem skierowanym w dół).
4. Urządzenie jest gotowe do pracy gdy na wyświetlaczu LCD pojawi się wartość zero z dokładnością do trzech miejsc po przecinku.
5. Wylać wodę destylowaną z kuwetki i osuszyć ją ręcznikiem papierowym.
6. Sporządzić roztwór reakcyjny opisany w części C, przelać do kuwetki, osuszyć kuwetkę ręcznikiem papierowym, umieścić kuwetkę w uchwycie spektrofotometru, zamknąć pokrywę celi pomiarowej. Co minutę od zmieszania ze sobą reagentów, notować wartość absorbancji z wyświetlacza urządzenia (rys. 2c).

**Uwaga! Zerowania przyrządu dokonujemy jedynie pomiędzy seriami pomiarów.**

### C. Sporządzenie roztworów wyjściowych reagentów

W celu przygotowania mieszaniny reakcyjnej należy  $2 \text{ cm}^3$  0,1 molowego roztworu  $\text{MnSO}_4$  zmieszać z  $14 \text{ cm}^3$  0,1 molowego roztworu  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (roztwór I).

Do  $8 \text{ cm}^3$  tak otrzymanego roztworu wlewamy  $2 \text{ cm}^3$  0,01 molowego roztworu  $\text{KMnO}_4$ . Zmiana zabarwienia roztworu jest wynikiem powstawania kompleksowego anionu szczawianu manganu  $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ , zgodnie z reakcją:



Po zmieszaniu roztworu I z  $2 \text{ cm}^3$  0,01 molowego roztworu  $\text{KMnO}_4$  ( $t = 0$ ) otrzymany roztwór szybko wlewamy do przygotowanej kuwety i mierzymy jego absorbancję co 60 s. Pomiary absorbancji przerywamy kiedy jej wartość spada poniżej 0,1. Pierwszy pomiar  $A$  przeprowadzamy dla  $t = 60 \text{ s}$  (tzn. w minutę po wymieszaniu roztworu I z 0,01 molowym roztworem  $\text{KMnO}_4$ ).

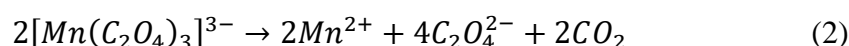


**Uwaga! Proszę nie wyjmować kuwety ze spektrofotometru pomiędzy poszczególnymi pomiarami absorbancji w danej serii.**

Serię pomiarów powtarzamy dla dwukrotnie mniejszego stężenia reagentów. W tym celu 8 cm<sup>3</sup> pozostałego po pierwszej części pomiarów roztworu I mieszamy z 1 cm<sup>3</sup> 0,01 molowego roztworu KMnO<sub>4</sub>. Dalsze postępowanie - tak jak przy poprzednim pomiarze.

#### D. Opracowanie wyników

Rozpad kompleksowego anionu szczawianu manganu przebiega według reakcji:



Z równania stechiometrycznego reakcji możemy przypuszczać, że reakcja rozpadu szczawianu manganu jest reakcją I rzędu, dlatego też sprawdzamy, czy spełnione jest dla niej równanie kinetyczne reakcji pierwszorzędowych:

$$\ln \frac{c_0}{c} = k_1 t \quad (3)$$

gdzie:  $c_0$  – stężenie początkowe kompleksu,  $c$  – stężenie kompleksu po czasie  $t$ ,  $t$  – czas przebiegu reakcji w sekundach.

Kinetykę rozpadu barwnego anionu na bezbarwne produkty śledzimy metodą spektrofotometryczną przez pomiar zmian absorbancji w czasie.

Ponieważ absorbancja  $A$  jest proporcjonalna do stężenia barwnych jonów w roztworze:

$$A = \varepsilon c d \quad (4)$$

gdzie:  $\varepsilon$  – molowy współczynnik absorpcji,  $d$  – grubość warstwy absorbującego roztworu.

W równaniu (3) stężenie można zastąpić bezpośrednio mierzalną wartością absorbancji i przybierze ono wtedy postać:

$$\ln \frac{A_0}{A} = k t \quad (5)$$

gdzie:

$A_0$  – wartość absorbancji roztworu dla  $t = 0$ ,

$A$  – wartość absorbancji roztworu po czasie  $t$  [s].



Równanie (5) możemy przedstawić w formie wykładniczej:

$$\log A = \log A_0 - \frac{k}{2,303} t \quad (6)$$

lub

$$\ln A = \ln A_0 - kt \quad (6a)$$

Z równania (6) (lub 6a) możemy znaleźć wyrażenie na tzw. czas połówkowy reakcji ( $\tau$ ), to znaczy czas, po upływie którego stężenie substratu spada do połowy jego stężenia początkowego. **Uwaga**, przy opracowywaniu wyników za pomocą arkusza kalkulacyjnego należy korzystać z równania (6a). Przy obliczaniu metodą ręczną (z wykorzystaniem tablic logarytmicznych) należy korzystać z równania (6). Połowiczny czas reakcji obliczyć należy wykorzystując równanie (7):

$$\tau = \frac{\ln 2}{k} \quad (7)$$

Przy pomocy równania (5) możemy w prosty sposób sprawdzić, czy reakcja rozpadu szczawianu manganu jest reakcją I rzędu, jak to sugeruje jej stechiometryczne równanie. W tym celu sporządzamy wykres zależności  $\log A$  od  $t$  [s] (lub  $\ln A$  od  $t$  [s]), **dla każdej serii pomiarowej** i metodą najmniejszych kwadratów (podstawiając za  $x = t$  [s], za  $y = \log A$  (lub  $\ln A$ )) określamy parametry równania (6) (lub 6a). Wartość  $k$  obliczamy z nachylenia prostej  $\log A = f(t)$  ( $\ln A = f(t)$ ) dla każdej serii, następnie wyznaczamy czas połowicznej przemiany ( $\tau$ ) na podstawie równania (7). Porównanie wyników obliczonych dla dwóch serii pomiarowych należy przedstawić we wnioskach z wykonanego ćwiczenia, opatrując je dodatkowo stosownym komentarzem. Otrzymane wyniki przedstawiamy w tabeli 3.

**Tabela 3.** Wyniki pomiarów dla jednej serii pomiarowej.

$t$ [s]	$A$	$\log A$ (lub $\ln A$ )
60		
120		
(...)		

