



## Ćwiczenie nr 40b

# WYZNACZANIE STAŁEJ SZYBKOŚCI I RZĘDU REAKCJI

(Utlenianie jonów  $\text{Fe}^{2+}$  jonami  $\text{ClO}_3^-$   
w środowisku kwaśnym)

### I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie rzędu reakcji, stałej szybkości reakcji i czasu połowicznej przemiany dla reakcji utlenienia jonów  $\text{Fe}^{2+}$  jonami  $\text{ClO}_3^-$  w środowisku kwaśnym.

### II. Zagadnienia wprowadzające

1. Właściwości optyczne substancji.
2. Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego.
3. Oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z materią.
4. Prawa Lamberta-Beera. Odchylenia od prawa Lamberta-Beera.
5. Ogólna budowa i zasada działania spektrofotometru UV/VIS.
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 obowiązująca:

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. Cześć 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 osiągany 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 reagenzie. 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 całkowitą 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:

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

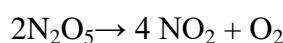
otrzymujemy następującą zależność:

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

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



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

$$-\frac{dc}{dt} = kc_1c_2c_3 \quad (13)$$

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	$V = -kc^3$	$\frac{1}{c^2} = 2kt + \frac{1}{c_0^2}$	$\frac{1}{c^2} = f(t)$
n-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 reagentu. 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:

$$V_0 = k' c_{A0}^n \quad (19)$$

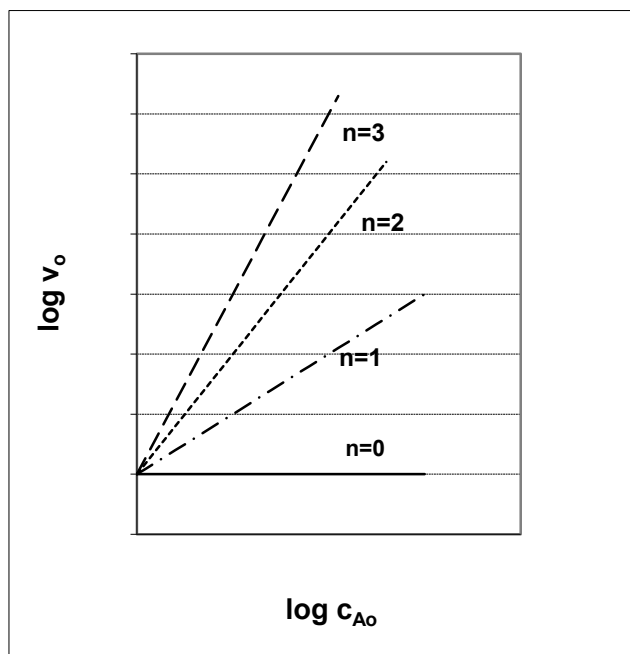
Logarytmując równanie (19) otrzymujemy:





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

Zależność (20) to równanie linii prostej wiążące logarytm szybkości początkowych reakcji z logarytmem stężenia początkowego danego reagentu. 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 reagentu 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, UV/VIS Cecil Instruments 1011
- kuwety poliwęglanowe o  $d = 1$  cm,
- pipeta  $5\text{ cm}^3$  – 1 szt.,
- pipety  $2\text{ cm}^3$  – 3 szt.,
- pipeta  $20\text{ cm}^3$  – 1 szt.,
- kolby miarowe o poj.  $25\text{ cm}^3$  – 6 szt.,
- kolba miarowa o poj.  $50\text{ cm}^3$  – 1 szt.,
- zlewki lub erlenmajerki o poj. 50 lub  $100\text{ cm}^3$  – 2 szt.

#### 2. Odczynniki:

- 0,1 molowy roztwór soli  $\text{Fe}^{2+}$  w 0,1 molowym roztworze HCl (sól Mohra),
- 0,01 molowy roztwór soli  $\text{Fe}^{3+}$  w 0,1 molowym roztworze HCl,
- 0,1 molowy roztwór soli  $\text{ClO}_3^-$  w 0,1 molowym roztworze HCl,
- 0,1 molowy roztwór HCl,
- 25% roztwór KSCN w 0,1 molowym roztworze HCl.

### B. Przygotowanie spektrofotometru do pracy

Aparat powinien nagrzewać się minimum 10 min. przed rozpoczęciem pomiarów. Dokładny opis działania spektrofotometru oraz jego instrukcja obsługi znajduje się obok aparatu w laboratorium. Aby wykonać ćwiczenie należy:

- nastawić żadaną długość fali  $\lambda = 450\text{ nm}$ ,
- wyzerować przyrząd,
- wprowadzić badaną próbkę w bieg wiązki światła,
- odczytać absorbancję ( $A$ )

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

### C. Sporządzenie mieszaniny reakcyjnej oraz odczytanie zmian wartości absorbancji w czasie trwania reakcji

W celu wyznaczenia rzędu reakcji metodą całkową należy określić szybkość reakcji (lub zmianę stężenia jednego z produktów) dla mieszaniny reakcyjnej o różnym stężeniu reagentów.

**Jeżeli temperatura w pomieszczeniu jest wyższa od  $20\text{ }^\circ\text{C}$** , pomiary należy wykonać dla mieszanin reakcyjnych o stężeniach:

- $c(\text{Fe}^{2+}) = 1,5 \cdot 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{ClO}_3^-) = 1,5 \cdot 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$
- $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \cdot 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{ClO}_3^-) = 2,5 \cdot 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$



**Jeżeli temperatura w pomieszczeniu jest niższa od 20 °C**, pomiary należy wykonać dla roztworów o stężeniach:

a)  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{ClO}_3^-) = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

b)  $c(\text{Fe}^{2+}) = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{ClO}_3^-) = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

**Przed przystąpieniem do sporządzania mieszaniny reakcyjnej spektrofotometr musi być gotowy do pracy!**

W celu sporządzenia 20 cm<sup>3</sup> mieszaniny reakcyjnej, w których stężenia jonów Fe<sup>2+</sup> i ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> wynoszą **2,5 10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup>** należy do czystej i suchej zlewki (lub erlenmajerki) odpipetować roztwory w podanej kolejności:

- 17 cm<sup>3</sup> 0,1 mol dm<sup>-3</sup> HCl,
- 2 cm<sup>3</sup> 25% roztworu KSCN w 0,1 molowym roztworze HCl,
- 0,5 cm<sup>3</sup> 0,1 mol dm<sup>-3</sup> roztworu ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>,
- 0,5 cm<sup>3</sup> 0,1 mol dm<sup>-3</sup> roztworu Fe<sup>2+</sup>.

**Za t = 0 [s] przyjmujemy moment dodania do mieszaniny roztworu soli Fe<sup>2+</sup>**. Tak przygotowany roztwór wlewamy do kuwety i mierzymy co 1 min. wartość jego absorbancji, maksymalnie do A = 1. Jeżeli A zmienia się powoli pomiary prowadzimy co 5 min., nie dłużej niż 40 min.

W celu sporządzenia 20 cm<sup>3</sup> mieszaniny reakcyjnej, w której stężenia jonów Fe<sup>2+</sup> i ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> wynoszą **1,5 10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup>** należy do czystej i suchej zlewki (lub erlenmajerki) odpipetować roztwory w podanej kolejności:

- 17,4 cm<sup>3</sup> 0,1 mol dm<sup>-3</sup> HCl,
- 2 cm<sup>3</sup> 25% roztworu KSCN w 0,1 molowym roztworze HCl,
- 0,3 cm<sup>3</sup> 0,1 mol dm<sup>-3</sup> roztworu ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>,
- 0,3 cm<sup>3</sup> 0,1 mol dm<sup>-3</sup> roztworu Fe<sup>2+</sup>.

**Za t = 0 [s] przyjmujemy moment dodania do mieszaniny roztworu soli Fe<sup>2+</sup>**. Tak przygotowany roztwór wlewamy do kuwety i mierzymy co 1 min. wartość absorbancji do momentu gdy A = 1.

W celu sporządzenia 20 cm<sup>3</sup> mieszaniny reakcyjnej, w której stężenia jonów Fe<sup>2+</sup> i ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> wynoszą **4,0 10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup>** należy do czystej i suchej zlewki (lub erlenmajerki) odpipetować roztwory w podanej kolejności:

- 16,4 cm<sup>3</sup> 0,1 mol dm<sup>-3</sup> HCl,
- 2 cm<sup>3</sup> 25% roztworu KSCN w 0,1 molowym roztworze HCl,
- 0,8 cm<sup>3</sup> 0,1 mol dm<sup>-3</sup> roztworu ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>,
- 0,8 cm<sup>3</sup> 0,1 mol dm<sup>-3</sup> roztworu Fe<sup>2+</sup>.



Za  $t = 0$  [s] przyjmujemy moment dodania do mieszaniny roztworu soli  $\text{Fe}^{2+}$ . Tak przygotowany roztwór wlewamy do kuwety i mierzymy co 1 min. wartość absorbancji do momentu, gdy  $A = 1$ .

#### D. Sporządzenie krzywej kalibracyjnej

Przy długości fali  $\lambda = 450$  nm wykonujemy krzywą kalibracyjną zależności absorbancji  $A$  od stężenia jonów  $\text{Fe}^{3+}$ , czyli  $A = f(c \text{ Fe}^{3+})$ .

Jony  $\text{Fe}^{3+}$  występują w postaci silnie zabarwionego kompleksu rodankowego. Ponieważ reakcja jonów żelazowych z jonami rodankowymi jest odwracalna, do roztworu należy dodawać nadmiar jonów rodankowych, aby wszystkie jony  $\text{Fe}^{3+}$  utworzyły kompleks  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ .

Roztwory do krzywej kalibracyjnej należy sporządzić z roztworu jonów  $\text{Fe}^{3+}$  o stężeniu  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ . W tym celu z 0,01 molowego roztworu wyjściowego  $\text{Fe}^{3+}$  należy sporządzić w kolbce miarowej o poj.  $50 \text{ cm}^3$  roztwór  $\text{Fe}^{3+}$  o stężeniu  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  (w 0,1 molowym HCl). Następnie z tak przygotowanego roztworu  $\text{Fe}^{3+}$  należy przygotować w kolbkach miarowych o poj.  $25 \text{ cm}^3$  roztwory  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  do krzywej kalibracyjnej w następujący sposób:

- dodajemy określoną objętość 0,001 molowego roztworu  $\text{Fe}^{3+}$  (objętość tę należy obliczyć na podstawie danych zawartych w drugiej kolumnie tabeli 1),
- dodajemy  $2 \text{ cm}^3$  25% roztworu KSCN,
- całość dopełniamy do kreski 0,1 molowym roztworem HCl.

Po sporządzeniu roztworów należy wyzerować spektrofotometr przy pomocy 0,1 molowego roztworu HCl a następnie dokonać pomiaru absorbancji dla roztworów o różnym stężeniu  $\text{Fe}^{3+}$ . Wyniki zapisać w tabeli 1.

**Tabela. 1.** Tabela do sporządzenia krzywej kalibracyjnej.

nr kolbki	$c \text{ Fe}^{3+}$ [ $\text{mol dm}^{-3}$ ]	$0,001 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Fe}^{3+}$ $V [\text{cm}^3]$	$A$
1	$2,0 \cdot 10^{-5}$		
2	$4,0 \cdot 10^{-5}$		
3	$6,0 \cdot 10^{-5}$		
4	$8,0 \cdot 10^{-5}$		
5	$1,0 \cdot 10^{-4}$		
6	$1,2 \cdot 10^{-4}$		

Parametry regresji liniowej  $A = a c_{\text{Fe}(\text{SCN})_3} + b$

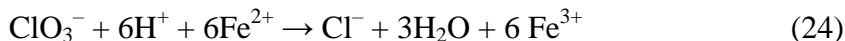
$a =$

$b =$



### E. Opracowanie wyników

Reakcja utleniania jonów  $\text{Fe}^{2+}$  jonami  $\text{ClO}_3^-$  w środowisku kwaśnym zachodzi według równania:



Według (A.M. Azzan. J.A.W. Shimi, Phys. Chem. Neue Folge, **33** (1962) 190) decydującym o kinetyce etapem jest reakcja:



Na podstawie równania (25) możemy przypuszczać, że reakcja utleniania jonów  $\text{Fe}^{2+}$  jonami  $\text{ClO}_3^-$  jest reakcją II rzędu. Przebieg reakcji śledzimy przez pomiar wzrostu stężenia jonów  $\text{Fe}^{3+}$  w postaci kompleksu rodankowego, przy pomocy spektrofotometru UV/VIS. Stężenie jonów  $\text{Fe}^{3+}$  w czasie trwania reakcji należy obliczyć na podstawie sporządzonej krzywej kalibracyjnej  $A = f(c_{\text{Fe}(\text{SCN})_3})$ . Zależność wartości absorbancji roztworów  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  od stężenia kompleksu rodankowego dla roztworów rozcieńczonych powinna być linią prostą. Parametry tej prostej znajdujemy metodą najmniejszych kwadratów, przyjmując  $x = c_{\text{Fe}^{3+}}$  i  $y = A$ . Wyniki pomiarów dotyczących krzywej kalibracyjnej przedstawiamy w postaci wykresu oraz w tabeli 2.

**Tabela 2.** Wyniki pomiarów przebiegu reakcji

$t$ [s]	$A$	$c_{\text{Fe}^{3+}}$ [mol dm <sup>-3</sup> ]	$c_{\text{Fe}^{2+}}$ [mol dm <sup>-3</sup> ]	$1/c$
60				
120				
(...)				

Stężenie jonów  $\text{Fe}^{3+}$  powstających w wyniku reakcji (24) i (25) można obliczyć na podstawie krzywej kalibracyjnej (rozdział D części doświadczalnej).

Na podstawie uzyskanych wyników sporządzamy wykresy zależności  $1/c$  od czasu trwania reakcji  $t$  [s], w myśl równania reakcji II rzędu, dla przypadku kiedy stężenia substratów są sobie równe:

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k_2 t \quad (26)$$

gdzie:  $c_0$  – stężenia początkowe substratu,  $c$  – stężenie substratu po czasie  $t$  [sec],  $c = c_0 - c_{\text{Fe}^{3+}}$ .



Na wykresach nie musimy uwzględniać wszystkich uzyskanych punktów pomiarowych, należy wybrać takie przedziały czasu, aby wykres składał się minimum z 8-10 punktów.

Dla reakcji II rzędu spełniona jest zależność (26) i w układzie współrzędnych  $y = 1/c$ ,  $x = t$  [s] powinien powstać wykres linii prostej, której współczynnik kierunkowy jest równy stałej szybkości reakcji  $k$ . Wartość jej otrzymujemy przy pomocy metody najmniejszych kwadratów.

Pomimo prostoliniowej zależności odwrotności stężenia substratu od czasu przebiegu reakcji, rząd reakcji sprawdzamy ponownie przy pomocy **metody całkowej Ostwalda-Zawidzkiego**.

W metodzie tej wykorzystuje się wyznaczenie czasu, 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 przereagowanych jonów  $\text{Fe}^{2+}$  ( $x$  w naszym przypadku jest równe stężeniu powstałych w wyniku reakcji jonów  $\text{Fe}^{3+}$ ) do stężenia początkowego substratu ( $c_0$ ):

$$x' = \frac{x}{c_0} \quad (27)$$

Stężenie przereagowanych jonów  $\text{Fe}^{2+}$  jest równe stężeniu powstałych jonów  $\text{Fe}^{3+}$ , które możemy oznaczyć na podstawie krzywej kalibracyjnej.

Z wykresu  $x' = f(t)$  dla obu stężeń początkowych (wykresy umieszczone są na jednym układzie współrzędnych) odczytujemy wartość  $t_1$  i  $t_2$  dla dowolnej wartości liczby postępu reakcji i wstawiamy je do równanie określającego rząd reakcji:

$$n = 1 + \frac{\log(t_1/t_2)}{\log(c_{02}/c_{01})} \quad (28)$$

gdzie:  $c_{01}$ ,  $c_{02}$  – stężenie początkowe substratu dla 1 i 2 serii pomiarowej,  $t_1$ ,  $t_2$  – czas dla danej liczby postępu reakcji dla serii pomiarowej 1 i 2.

We wnioskach z przeprowadzonego ćwiczenia należy omówić i odpowiednio skomentować otrzymane wyniki pomiarów rzędu reakcji na podstawie równania kinetycznego oraz skonfrontować je z wynikami otrzymanymi z obliczeń metodą Ostwalda-Zawidzkiego i danymi dostępnymi w literaturze.

