STAŁA SZYBKOŚCI ROZPADU JONÓW TRÓJSZCZAWIANOMANGANOWYCH (III)

Cel ćwiczenia:

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie stałej szybkości rozpadu jonów kompleksowych oraz czasu połowicznego rozpadu.

Wprowadzenie:

Według najbardziej ogólnej definicji szybkość reakcji można wyrazić jako pochodną postępu reakcji chemicznej (a więc zmiany reagentów) po czasie:



gdzie: νi – współczynnik stechiometryczny i-tego reagenta

 ni – liczba moli i-tego reagenta

Postęp reakcji jest taki sam dla wszystkich reagentów, a ponieważ liczba moli jest różna dla różnych reagentów w definicji należy uwzględnić współczynnik stechiometryczny danego reagenta. Jeżeli reakcja zachodzi w stałej objętości to można przedstawić szybkość reakcji jako zmianę stężenia dc danego reagenta w przedziale czasu (t, t+dt):

  [mol/dm3 ·s]

Ponieważ przyjęto, że szybkość reakcji ma zawsze wartość dodatnią, więc w zależności od tego czy jest rozważana jako ubytek substratu czy przyrost stężenia produktu w równaniu (1) pojawia się znak – lub +.

Na drodze doświadczeń wykazano, że szybkość reakcji chemicznych można przedstawić jako funkcję stężeń reagentów. I tak dla reakcji o równaniu:

A + B → C + D (2)

można zapisać równanie kinetyczne postaci:

V = k · c · c · c · c (3)

gdzie: k – stała szybkości reakcji zależna od temperatury

  - rząd reakcji ze względu kolejno na substancję A, B, C i D

Całkowity rząd reakcji jest sumą wykładników potęgowych:

n =  

Wartości współczynników potęgowych wyznacza się eksperymentalnie, czasami są one równe współczynnikom stechiometrycznym przy odpowiednich reagentach w równaniu reakcji, chociaż najczęściej tak nie jest. Rząd reakcji może przyjmować wartości dodatnie, ujemne, całkowite, ułamkowe lub zero(głównie w reakcjach heterogenicznych). Pojęciem często mylonym z rzędem reakcji jest cząsteczkowość. Termin ten określa liczbę cząsteczek uczestniczących w elementarnej przemianie chemicznej. A zatem dla reakcji zapisanej w sposób sumaryczny za pomocą równania stechiometrycznego, która w rzeczywistości może przebiegać przez szereg przemian elementarnych cząsteczkowość nie jest równa sumie współczynników stechiometrycznych w równaniu reakcji. Tylko w przypadku reakcji biegnących jednoetapowo suma współczynników stechiometrycznych i cząsteczkowość pokrywają się.

Poniżej przedstawiono najprostsze równania opisujące reakcję rzędu pierwszego.

Szybkość reakcji pierwszego rzędu jest wprost proporcjonalna do chwilowego stężenia substratu A(dla równania reakcji 2):

V =  = ==  = k · c (5)

Zakładając νA = 1:

 = k · cA (6)

Rozdzielając zmienne i całkując obustronnie:

lncA = -kt + const (7)

dla t = 0 cA = a, a więc stała const = lna

ln= -kt (8)

2,303 log= kt (9)

log cA = log a - t (10)

Zależność ta jest funkcją typu y = ax + b. Na jej podstawie można sporządzić wykres log cA = f(t), gdzie ze współczynnika nachylenia prostej można wyznaczyć stałą szybkości reakcji k Równanie reakcji I-go rzędu można przedstawić również biorąc: a - cA = x, wówczas cA = a – x, co daje wyrażenie na szybkość reakcji postaci:

 (11)

co po całkowaniu i przekształceniu daje wyrażenie na stałą szybkości reakcji postaci:

k =  (12)

Cechami charakterystycznymi reakcji I rzędu są:

* Wykładnicze zmiany stężeń reagentów
* Wymiarem stałej szybkości reakcji I-szego rzędu jest [s-1]
* Stała szybkości reakcji nie zależy od stężenia

W kinetyce używa się czasami pojęcia czas połowicznej przemiany τ. Jest to czas po którym cA = x = a/2. Dla reakcji pierwszego rzędu na podstawie wzorów (10) i (12) otrzymuje się wyrażenie:

τ =  [s] (13)

Przykładem reakcji I rzędu jest reakcja rozpadu jonów trójszczawianomanganowych(III). Tworzące się w reakcji jonów Mn2+ z kwasem szczawiowym oraz manganianem(VII) potasu brunatne kompleksowe jony trójszczawianomanganowe(III), rozpadają się na bezbarwne produkty zgodnie z równaniem reakcji:

[Mn(C2O4)3]3- = Mn2+ + 5/2 C2O + CO2

Równanie kinetyczne dla tej reakcji ma postać:



Oznaczenie stężenia ci dla ti można przeprowadzać przez pomiar jednej z fizykochemicznych wielkości z = f(ci), przy czym najlepiej gdyby wielkości te zależały liniowo od stężenia. Jeżeli z0 będzie oznaczać wartość mierzonej wielkości na początku reakcji, z∞ - na końcu a z po upływie dowolnego czasu t, to zachodzą następujące proporcjonalności:

cA ~ z - z∞ i a ~ z0 - z∞

z czego dla reakcji pierwszorzędowej na podstawie równania (10) otrzymuje się:

log(z - z∞) = - (14)

Jedną z najbardziej rozpowszechnionych metod pomiaru stężenia substancji na podstawie jej właściwości fizykochemicznych jest pomiar absorpcji światła.

Wiązka promieniowania o długości fali λ i natężeniu I0 padająca na warstwę roztworu o grubości l ulega częściowej adsorpcji. Natężenie wiązki promieniowania po przejściu przez roztwór I jest więc mniejsze I < I0. Oprócz procesów adsorpcji mają również na tą zmianę wpływ procesy odbicia i rozproszenia, które można jednak wyeliminować bądź wystandaryzować prowadząc pomiary zarówno na roztworze zawierającym substancję badaną jak i na odnośniku(którym najczęściej jest sam rozpuszczalnik). Ilościowo spadek natężenia światła po przejściu przez roztwór określa prawo Bouguera-Lamberta:

 (15)

gdzie: *I* – natężenie światła przechodzącego, *I0* – natężenie światła padającego, *k* - naturalny współczynnik absorpcji, *l* - grubość absorbującej warstwy roztworu

Wartość k dla danej substancji jest zależna od długości fali adsorbowanego promieniowania i od parametrów określających gęstość absorbującej substancji. Po zlogarytmowaniu otrzymuje się równanie postaci:

 (16)

 gdzie E – ekstynkcja (absorbancja A)

Uwzględniając, że absorbują promieniowanie cząsteczki o stężeniu c oraz przyjmując, że prawdopodobieństwo absorpcji fotonu przez cząsteczkę zależy od grubości warstwy l i stężenia cząsteczek c w roztworze, otrzymuje się równanie Lamberta-Beera:

 (17)

gdzie  molowy współczynnik ekstynkcji ( k = 2,303 · · c )

# Widmo optyczne

Widmo optyczne jest obrazem uzyskiwanym w wyniku rozłożenia światła niemonochromatycznego na składowe o różnych długościach fal(różnych barwach) np. za pomocą siatki dyfrakcyjnej lub pryzmatu. Wyróżnia się podstawowe trzy rodzaje widm optycznych:

emisyjne – powstałe w wyniku rozszczepienia światła emitowanego bezpośrednio ze źródła

absorbcyjne - powstałe po rozszczepieniu światła, które przeszło przez obiekt zdolny do selektywnego absorbowania części światła

odbiciowe – powstałe w wyniku rozszczepienia światła, które wcześniej zostało selektywnie odbite

Najprostsze widma jednowymiarowe mają zwykle postać wykresu, na którym na osi pionowej zaznacza się zwykle intensywność promieniowania (lub stopień jego absorbcji - dla widm absorpcyjnych), a na osi poziomej liczbową charakterystykę używanego w danej spektroskopii promieniowania np. długość fali, częstotliowość lub energię.

Zakresy widma optycznego i oznaczenia:

Ultrafiolet próżniowy(VUV) <200nm

Ultrafiolet(UV) 200 – 400nm

Zakres widzialny(VIS) 400 – 700nm

Bliska podczerwień(NIR) 700nm -2µm

Podczerwień(IR) 2µ - 50µ

Daleka podczerwień(FIR) 50µ - 1mm

**Wykonanie ćwiczenia:**

Wyposażenie: fotokolorymetr, 2 kiuwety, pipety: 5ml, 10ml, 20ml, 50ml., bagietka, termometr, probówki, zlewka.

Sposób wykonania:

1. Ustalić przy jakiej długości fali kompleks jony trójszczawianomanganowe wykazują maksimum absorpcji. W tym celu sporządzić roztwór 2ml 0,1M MnSO4, 7ml 0,1M H2C2O4 oraz 1ml 0,01M KMnO4(zachowując podaną kolejność) a następnie w jak najkrótszym czasie zmieniając długość fali co 5nm (w zakresie 400 – 500nm), za pomocą śruby mikrometrycznej, ustalić dla jakiego λ ekstynkcja ma największą wartość.
2. **UWAGA – roztwór należy przygotować ponownie zaraz przed pomiarem!** Pierwsza seria pomiarów: zmieszać w zlewce 2ml 0,1M MnSO4, 7ml 0,1M H2C2O4 oraz 1ml 0,01M KMnO4(zachowując podaną kolejność). Po wymieszaniu r-rów wykonać natychmiast odczyt absorbancji (A). Następne odczyty wykonywać w odstępach co 2-3 minuty a pod koniec reakcji w dłuższych odstępach czasu.

Kiuwetę zawierającą roztwór badany należy wstawiać do kolorymetru tylko w celu dokonania odczytu absorbancji (**po odczycie przesunąć do wiązki kiuwetę z wodą**). Odczyt ten należy wykonać możliwie szybko, aby uniknąć ogrzewania się roztworu w przyrządzie pomiarowym. Temperaturę roztworu badanego należy kontrolować i starać się aby w miarę możliwości była ona stała. Gdyby jednak roztwór ogrzał się w kolorymetrze należy go ostrożnie ochłodzić.

1. **UWAGA – roztwór należy przygotować zaraz przed pomiarem!** Druga seria pomiarów: należy zmieszać w zlewce 2ml 0,1M MnSO4, 7ml 0,1M H2C2O4, 1ml 0,01M KMnO4 i **10ml wody**.

|  |  |
| --- | --- |
| 2 ml 0,1M MnSO47 ml 0,1M H2C2O41 ml 0,01M KMnO4 | 10 ml wody2 ml 0,1M MnSO47 ml 0,1M H2C2O41 ml 0,01M KMnO4 |
| t /min | A | T/°C | t /min | A | T/°C |
|  |  |  |  |  |  |

**Opracowanie wyników:**

1. Na podstawie równania (14), przyjmując, że A∞ = 0 (wyjaśnić dlaczego?) sporządzić wykres zależności A = f(t).
2. Odczytać z uzyskanego wykresu czas połowicznej przemiany t1/2 (t przy A0/2)
3. Obliczyć czas połowicznej przemiany zastępując w równaniu wartość A wartością A0/2 i co za tym idzie wartość t będzie odpowiadać wartości t1/2.

Zagadnienia do opracowania:

1. Kinetyka reakcji chemicznych zerowego, pierwszego i drugiego rzędu.
2. Stała szybkości reakcji i jej zależność od temperatury, czas połowicznej przemiany.
3. Zakresy widma i metody oznaczania w danym zakresie.
4. Widma absorpcyjne, przejścia elektronowe.
5. Prawa absorpcji.
6. Związki kompleksowe

# Literatura

1. K.Pigoń, *Chemia Fizyczna*, PWN W-wa 1980

2. S.Bursa, *Chemia fizyczna*, PWN W-wa 1979

3. J.Minczewski, Z.Marczenko, *Chemia Analityczna*, Tom 3, PWN, W-wa 1987