

WPLYW SIŁY JONOWEJ ROZTWORU NA STAŁĄ SZYBKOŚCI REAKCJI

WSTĘP

Rozpatrzmy reakcję przebiegającą w roztworze między jonami A oraz B :



Gdy reakcja ta zachodzi przez równowagę wstępną, w układzie występuje produkt pośredni C :



(K - stała równowagi pierwszej reakcji, k' - stała szybkości drugiego etapu)

Gdy w tego typu reakcjach, zwanych reakcjami następczymi, pierwszy etap przebiega szybko, zaś drugi etap wolno, etapem określającym szybkość reakcji jest etap drugi:

$$v = \frac{d[D]}{dt} = k'[C] \quad (3)$$

Gdzie: v – szybkość reakcji, $[D]$ – stężenie produktu D .

Wyrażenie na stałą równowagi pierwszego etapu posiada postać:

$$K = \frac{a_C}{a_B \cdot a_A} = \frac{f_C}{f_B \cdot f_A} \cdot \frac{[C]}{[A] \cdot [B]} \quad (4)$$

gdzie a_i jest aktywnością, f_i – współczynnikiem aktywności,

Równania te prowadzą do następującego wyrażenia na szybkość rozpatrywanej reakcji:

$$v = \frac{dD}{dt} = k' \cdot K \frac{f_A \cdot f_B}{f_C} \cdot [A] \cdot [B] \quad (5)$$

Wartość współczynników aktywności, f_i , oszacować można na podstawie **równania Debye'a - Hückel'a**:

$$\log f_i = -A' z_i^2 \sqrt{I} \quad (6)$$

Gdzie: A' - stała, I - jest siłą jonową roztworu:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (7)$$

zaś z_i jest ładunkiem i -tego jonu.

Biorąc pod uwagę że spełniona musi być również zależność:

$$z_C = z_A + z_B \quad (8)$$

Występujące w równaniu (4) i (5) współczynniki aktywności opisać można więc wyrażeniem:

$$\log \frac{f_A \cdot f_B}{f_C} = -A' \sqrt{I} [z_A^2 + z_B^2 - (z_A - z_B)^2] = 2A' \sqrt{I} \cdot z_A \cdot z_B \quad (9)$$

Równanie (5) napisać można więc w postaci:

$$v = \frac{d[D]}{dt} = k[B] \quad (10)$$

gdzie:

$$k = k' K \frac{f_A \cdot f_B}{f_C} \cdot [A] \quad (11)$$

Równania (10) i (11) słuszne są wtedy, gdy stężenie substratu A jest dużo wyższe od stężenia substratu B, a więc stężenie A jest stałe w czasie trwania reakcji. Z równania (1) wynika ponadto, iż:

$$v = \frac{d[D]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} \quad \text{and} \quad -\frac{d[B]}{dt} = k[B] \quad (12)$$

Porównanie równań (9) i (11) prowadzi do zależności:

$$\log \frac{k}{k' K [A]} = 2A' z_A z_B \sqrt{I} \quad (13)$$

lub wyrażając inaczej, w postaci prostoliniowej zależności:

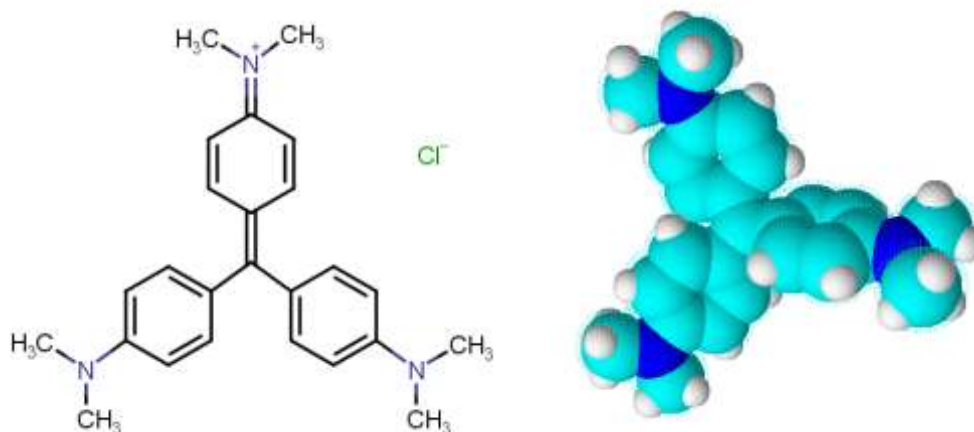
$$\log k = X - Y \sqrt{I} \quad (14)$$

gdzie:

$$X = \log k' K [A] \quad \text{oraz} \quad Y = 2A' z_A z_B \quad (15)$$

Równanie (14) wskazuje iż szybkość reakcji następczej jonowej zależna jest od siły jonowej roztworu (stężenia obcego elektrolitu).

Przykładem reakcji rozważanego typu jest reakcja jonów OH^- (reagent A) z fioletem krystalicznym (reagent B):



Rysunek 1. Jedna ze struktur rezonansowych fioletu krystalicznego (CAS number 548-62-9)

Przebieg reakcji wygodnie można śledzić metodą kolorymetryczną, gdyż fiolet krystaliczny posiada silne widmo absorpcyjne, zaś produkt reakcji jest bezbarwny.

Równanie (12) po scałkowaniu przybiera postać:

$$\ln \frac{c}{c_0} = -kt \quad (16)$$

gdzie

- c - stężenia fioletu w czasie t ,
- c_0 - stężenie początkowe fioletu (dla $t = 0$),
- t - czas od rozpoczęcia reakcji (w sekundach).

Pomiar stężenia reagenta w czasie reakcji można zmierzyć pośrednio przez pomiar spektrofotometryczny, gdy wartość absorbancji A jest proporcjonalna do stężenia c . Wtedy równanie kinetyczne (16) można przekształcić do postaci:

$$\ln \frac{A}{A_0} = -kt \quad (17)$$

gdzie A oznacza absorbancję roztworu w chwili t , zaś A_0 w chwili początkowej (należy odróżnić symbol absorbancji A od symbolu substratu A i jego stężenie $[A]$).

CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest znalezienie zależności stałej szybkości reakcji fioletu krystalicznego z jonami wodorotlenowymi od siły jonowej roztworu.

APARATURA

- SPECOL: z przystawką na 4 kuwety
- Kuwety szklane - 4 szt., $d = 1$ cm.

SZKŁO

- Zlewki 100 cm^3 - 2szt.
- Kolbki miarowe 50 cm^3 - 4szt.
- Pipety wielomiarowe 5 cm^3 i 10 cm^3 .
- Tryskawka z wodą destylowaną.

ODCZYNNIKI

- Roztwór KNO_3 (lub innej soli, np. KCl) 1 mol dm^{-3} .
- Roztwór KOH (lub NaOH) 0.1 mol dm^{-3} .
- Roztwór fioletu krystalicznego $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

WYKONANIE ĆWICZENIA

1. Zmierzyć widmo fioletu krystalicznego o stężeniu $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.
Widmo wykonać w zakresie od 450-620 nm, co 10 nm. Wyznaczyć długość fali dla maksymalnej absorpcji.
2. Zmierzyć zmianę absorbancji w czasie, roztworów zawierających fiolet krystaliczny, NaOH oraz obcą sól o stężeniach wyszczególnionych w tabeli poniżej

Roztwór nr	1	2	3	4	5	6
	Stężenie / mol dm^{-3}					
Fiolet krystaliczny	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
NaOH	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
KNO_3 (lub KCl)	0	0.01	0.05	0.1	0.2	0.25

Czas rozpoczęcia reakcji przyjąć za równy momentowi dodania do roztworów jonów OH^- . Absorbancję mierzyć co 5 minut od chwili rozpoczęcia reakcji.

Pomiary zakończyć po 30 minutach od chwili rozpoczęcia reakcji.

OPRACOWANIE WYNIKÓW

1. Wykreślić zależności absorbancji od czasu.
2. Wyznaczyć stałą szybkości reakcji dla poszczególnych roztworów.
3. Wykreślić zależność $\log k = f(\sqrt{I})$
4. Na podstawie wykresu wyznaczyć wartość liczbową stałej Debye'a-Hückel'a.
5. Porównać z wartością literaturową.

Wzór tabeli i punktów w opracowaniu

..... Wydział Imię i Nazwisko studenta Data wykonywania ćwiczenia:
..... Kierunek Studia niestacjonarne		
Nr grupy: Nr ćwiczenia: Nazwisko Prowadzącego:
Nr zespołu:		

1. Temat ćwiczenia:
2. Cel ćwiczenia:
3. Pomiary:
4. Obliczenia:
5. Wykresy:
6. Wnioski

template

<p>..... Wydział</p> <p>..... Kierunek Studia stacjonarne/niestacjonarne</p>	<p>..... Imię i Nazwisko studenta</p>	<p>..... Data wykonywania ćwiczenia:</p>
<p>Nr grupy:</p> <p>Nr zespołu:</p>	<p>..... Nr ćwiczenia:</p>	<p>..... Nazwisko Prowadzącego:</p>