

**Wyznaczanie stałej szybkości i rzędu reakcji metodą graficzną**

**ćwiczenie nr 27**

*opiekun mgr K. Łudzik*

**Zakres zagadnień obowiązujących do ćwiczenia**

1. Zastosowanie spektrofotometrii absorpcyjnej w zakresie promieniowania widzialnego w analizie chemicznej.
2. Podstawowe równania kinetyczne.
3. Metody wyznaczania rzędu reakcji.

**Literatura**

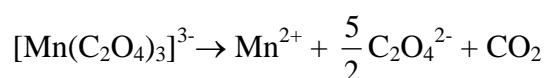
1. Praca zbiorowa pod red. Woźnickiej J. i Piekarskiego H., *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej*, Wydawnictwo U Ł, Łódź 2005.
2. Sobczyk L., Kiswa A., Gatner K., Koll A., *Eksperymentalna chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1982.
3. Brdička R., *Podstawy chemii fizycznej*, PWN, Warszawa 1970.
4. Praca zbiorowa pod red. Kamińskiego B., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1980.
5. Sobczyk L., Kiswa A., *Chemia fizyczna dla przyrodników*, PWN, Warszawa 1977.

**Celem ćwiczenia jest zbadanie kinetyki rozpadu kompleksowego anionu szczawianu manganu  $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  w oparciu o wybraną postać równania kinetycznego, a następnie wyznaczenie stałej szybkości tej reakcji.**

Proces redukcji  $\text{KMnO}_4$  za pomocą kwasu szczawowego ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) zachodzi bardzo szybko w roztworze zawierającym  $\text{MnSO}_4$  i towarzyszy temu powstanie barwnego jonu kompleksowego  $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ :



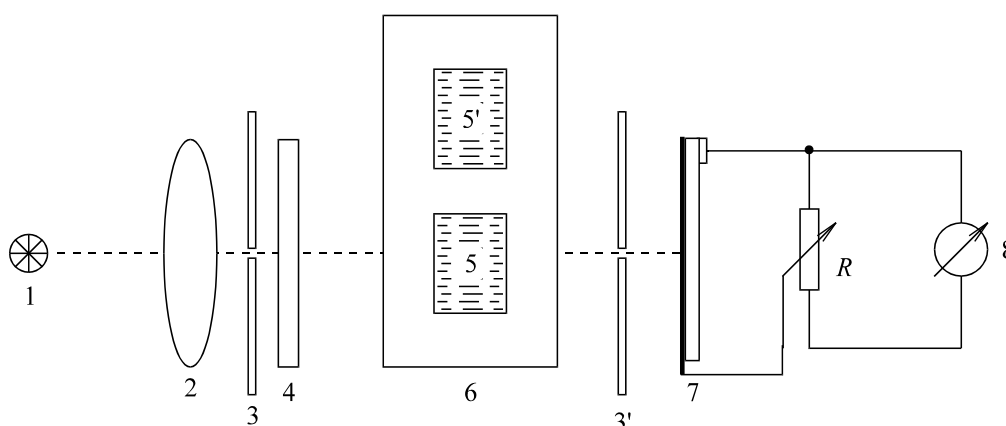
Utworzony barwny anion rozpada się następnie na bezbarwne produkty wg równania:



Jest to jednocześnie najwolniejszy etap, decydujący o kinetyce reakcji redukcji. Kinetykę rozpadu barwnego anionu można śledzić spektrofotometrycznie poprzez pomiar zmian absorpcji  $A$  w czasie zakładając, że jest to reakcja pierwszego rzędu, a następnie weryfikując doświadczalnie przyjęte założenie.

### Układ pomiarowy

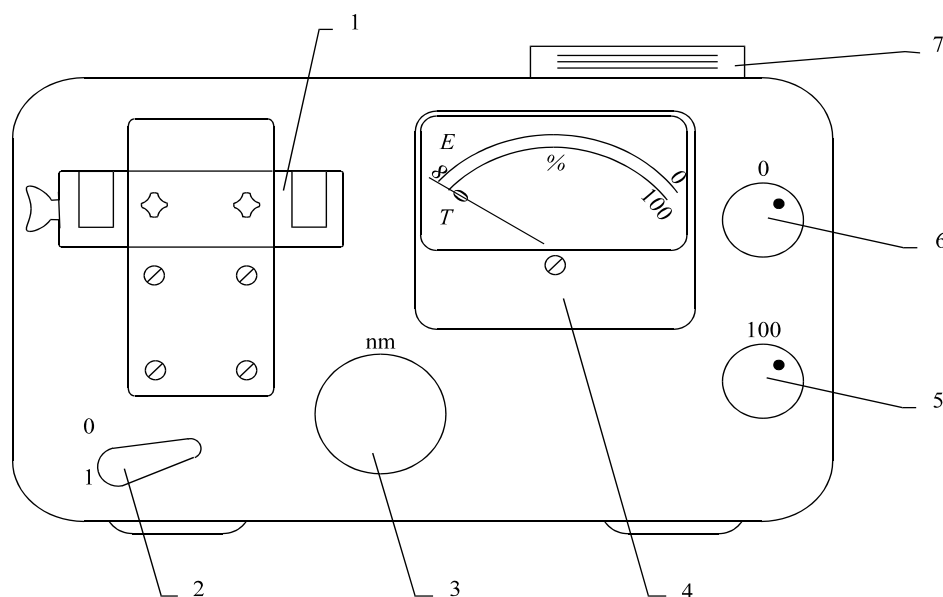
Absorpcję promieniowania w widzialnej części widma bada się przy użyciu spektrofotometru absorpcyjnego jednowiązkowego typu „Spekol” (firmy Zeiss, Jena). Rysunek 1 przedstawia schematycznie układ optyczno–elektryczny takiego przyrządu.



Rys. 1. Schemat spektrofotometru typu „Spekol”

Źródło światła (1) wysyła promienie, które po przejściu przez kondensator (2), przesłonę (3) i siatkę dyfrakcyjną (4) przechodzą przez kuwetę (5) lub (5'). Kuwety umieszczone są w ruchomym łożu (6) i zawierają odpowiednio badany roztwór (5) i rozpuszczalnik (5') stanowiący odnośnik. Po przejściu przez szczelinę (3') światło pada na fotoogniwo (7) którego sygnał rejestruje czuły galwanometr (8). Najczęściej skala przyrządu ma podziałkę logarytmiczną, na której odczytuje się bezpośrednio wartość absorpcji (w przyrządach starszego typu jest zachowany symbol ekstynkcji  $E$ ) lub transmisji  $\%T$ . W celu wyeliminowania błędów związanych z rozproszeniem światła lub częściową absorpcją przez rozpuszczalnik, przyrząd zeruje się, ustawiając najpierw na drodze promieni kuwetę wypełnioną czystym rozpuszczalnikiem.

### Instrukcja obsługi spektrofotometru typu „Spekol”



Rys. 2. Płyta czołowa spektrofotometru typu „Spekol”.

1. Aparat włączyć do sieci.
2. Przełącznik zasilacza (niewidocznego na rysunku) ustawić w położenie I. Zapala się lampa (7) stanowiąca źródło promieniowania. Odczekać ok. 10 minut.
3. Za pomocą bębna (3) wybrać odpowiednią długość fali (w naszym przypadku analityczna długość fali wynosi 440nm).
- 4.

5. Nastawić punkt zerowy transmitancji na mierniku (4). W tym celu gałką (6) ustawić wskazówkę miernika na podziałce tak aby wskazywała zero z lewej strony dolnej skali przyrządu. *Przełącznik (2) fotokomórki znajduje się w położeniu „0”*
6. W przesuwanym łożu (1) ustawić po prawej stronie kuwetę zawierającą odnośnik (woda), a po lewej stronie kuwetę zawierającą roztwór badany.
7. Przesuwając łożo, wprowadzić na drogę wiązki światła kuwetę z odnośnikiem.
8. Przełącznik (2) przestawić w pozycję „1”. W ten sposób otwarta zostaje przesłona i wiązka światła po przejściu przez kuwetę pada na fotoogniwo.
9. Za pomocą gałki wzmacniacza (5) ustawić wskazówkę na podziałce „100” znajdującej się po prawej stronie dolnej skali miernika. *Dla aparatu oznacza to, że odnośnik jest przepuszczalny w 100 %*
10. Przesunąć łożo wprowadzając w bieg wiązki światła kuwetę z roztworem badanym.
11. Odczytać wartość absorpcji badanego roztworu na górnej skali miernika.

***Uwagi:***

- a. Fotoogniwo (2) może być otwarte tzn. znajduje się w pozycji „1”, jedynie na czas odczytu absorbancji
- b. Po prawej stronie umieszczamy zawsze kuwetę z odnośnikiem (woda)
- c. Kuwety należy trzymać w palcach po ich matowych stronach.
- d. Do osuszania kuwet służy wyłącznie lignina.
- e. W celu uniknięcia zmian stężenia przygotowanych roztworów, pipety należy przepłukać pobieranym roztworem.

**Odczynniki chemiczne i sprzęt laboratoryjny:**

$\text{MnSO}_4$  ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), kwas szczawiowy  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), roztwór  $\text{KMnO}_4$  ( $c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ),  
2 kuwety kwarcowe (1 cm), 2 erlenmajerki (100 cm<sup>3</sup>), 1 pipeta (2 cm<sup>3</sup>), 1 pipeta (5cm<sup>3</sup>),  
1 pipeta (10 cm<sup>3</sup>), 1 pipeta (25 cm<sup>3</sup>).

**Wykonanie ćwiczenia i przedstawienie wyników pomiarów**

*Uzyskanie prawidłowych wyników uzależnione jest przede wszystkim od sprawnego pomiaru absorpcji w krótkich odstępach czasu. W tym celu przed przystąpieniem do wykonania ćwiczenia należy dokładnie zapoznać się z instrukcją obsługi przyrządu.*

*Kuwety należy trzymać w palcach tylko po ich matowych stronach. Do suszenia kuwety (po stronie zewnętrznej) służy wyłącznie lignina.*

1. Kuwetę napełnioną wodą destylowaną umieszczamy w łożu spektrofotometru po prawej stronie.
2. Za pomocą bębna wybrać długość fali odpowiadającą 440 nm, przy której obserwuje się maksimum absorpcji dla roztworu badanego związku chemicznego.
3. Do erlenmajerki o pojemności 100 cm<sup>3</sup> odmierzyć 4 cm<sup>3</sup> roztworu MnSO<sub>4</sub> o stężeniu  $c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  i 28 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu szczawowego H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> o stężeniu  $c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Przygotowany roztwór jest roztworem podstawowym dla trzech serii pomiarów.
4. Do 8 cm<sup>3</sup> otrzymanego w ten sposób roztworu podstawowego dodać 2 cm<sup>3</sup> roztworu KMnO<sub>4</sub> o stężeniu  $c = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ . Całość wymieszać i szybko napełnić kuwetę.
5. Zmierzyć absorpcję roztworu  $A_1$  (uznajemy, że pierwszy odczyt nastąpił po upływie 0.5 min od zmieszania roztworów). Następne pomiary prowadzić co 0.5 min do 25-tej minuty czasu trwania reakcji. Przeprowadzić trzy serie pomiarów w celu znalezienia wartości:  $A_1, A_2, A_3$ .  
*Pomiędzy kolejnymi seriami należy skontrolować ustawienie punktów 0 i 100% na skali transmisji (punkty 4-8 opisu obsługi aparatu).*
6. Pomiary przerwać, kiedy wartość absorpcji spada poniżej 0.1.
7. Otrzymane wyniki pomiarów przedstawić w tabeli.

### **Opracowanie i dyskusja wyników pomiarów**

1. Na podstawie uzyskanych wartości absorbancji promieniowania  $A$  w funkcji czasu  $t$  sporządzić wykres zależności  $\ln A = f(t)$  dla trzech serii pomiarów.
2. Wartość stałej szybkości  $k$  badanej reakcji obliczyć metodą najmniejszych kwadratów poprzez określenie współczynnika kierunkowego prostej wyrażonej równaniem:

$$\ln A = \ln A_0 - kt$$

3. Obliczenia wykonać dla każdej z trzech serii pomiarów, a następnie obliczyć wartość średnią  $\bar{k}$ .

4. Wartości stałej szybkości  $k$  oraz wartość średnią  $\bar{k}$  podać również w  $[s^{-1}]$ .
5. Zinterpretować uzyskane rezultaty badań. Do sprawozdania dołączyć wykres.

Tabela wyników pomiarów:

Czas $t$ [min]	Seria I	Seria II	Seria III	Seria I	Seria II	Seria III
	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$\ln A_1$	$\ln A_2$	$\ln A_3$
0,5						
1,0						
1,5						
2,0						
2,5						
3,0						
3,5						
4,0						
4,5						
5,0						
5,5						
.....						
.....						
25.0						

Tabela wyników obliczeń

Pomiar	Stała szybkości $k$ [min <sup>-1</sup> ]	Stała szybkości $k$ [s <sup>-1</sup> ]	Stała szybkości $\bar{k}$ [min <sup>-1</sup> ]	Stała szybkości $\bar{k}$ [s <sup>-1</sup> ]
I Seria				
II Seria				
III Seria				