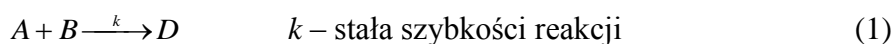


## (Ćwiczenie nr 4)

### Wpływ siły jonowej roztworu na stałą szybkości reakcji.

#### Wstęp

Rozpatrzmy reakcję zachodzącą w roztworze pomiędzy jonami A i B w wyniku której powstaje produkt D:



Gdy reakcja (1) przebiega z utworzeniem produktu pośredniego C (tzw. reakcja następcza), który jednocześnie w sposób odwracalny może dysocjować w kierunku utworzenia substratów A i B a także częściowo rozkładać się na produkt D, jej równanie można zapisać jako:



gdzie  $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$  jest stałą równowagi pierwszego etapu reakcji następczej (2).

Można zauważyć, że mechanizm reakcji (2) jest złożony z etapów elementarnych:



gdzie:  $k_1$  – stała szybkości reakcji (2a)

$k_{-1}$  – stała szybkości reakcji (2b)

$k_2$  – stała szybkości reakcji (2c)

Jeżeli założyć, że szybkość reakcji rozkładu produktu pośredniego C na produkt końcowy D jest znacznie mniejsza od szybkości rozkładu na A i B ( $k_2 < k_1$  oraz  $k_{-1}$ ) to etapem określającym szybkość reakcji (1) jest etap (2c). Równanie szybkości reakcji przybiera więc postać:

$$v = \frac{d[D]}{dt} = k_2 \cdot [C] \quad (4)$$

Stała równowagi pierwszego etapu reakcji wyrażona przez aktywności  $a_i$  składników (i) reakcji ma postać:

$$K = \frac{a_C}{a_A \cdot a_B} \quad (5)$$

Ponieważ:

$$a_i = \gamma_i \cdot [i] \quad (6)$$

gdzie:  $\gamma_i$  – współczynnik aktywności

$[i]$  – stężenie molowe reagenta

stałą równowagi możemy zapisać jako:

$$K = \frac{\gamma_C}{\gamma_A \cdot \gamma_B} \cdot \frac{[C]}{[A] \cdot [B]} \quad (7)$$

Wyliczona z równania (7) wartość  $[C]$  jest równa:

$$[C] = \frac{K \cdot [A] \cdot [B] \cdot \gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma_C} \quad (8)$$

Wstawiając (8) do równania szybkości (4) otrzymujemy:

$$\frac{d[D]}{dt} = k_2 \cdot \frac{K \cdot [A] \cdot [B] \cdot \gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma_C} \quad (9)$$

Wartości współczynników aktywności  $\gamma_i$  w równaniu (9) można oszacować na podstawie granicznego równania Debye – Hückel'a:

$$\log \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I} \quad (10)$$

gdzie:  $A$  – współczynnik w równaniu Debye – Hückel'a  
 $z_i$  – ładunek  $i$ -tego jonu  
 $I$  – siła jonowa roztworu, która wyrażona jest wzorem:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2 \quad (11)$$

Analizując pierwszy etap reakcji (3) można stwierdzić, że ładunek jakim jest obdarzony produkt pośredni  $C$  musi być sumą ładunków substratów  $A$  i  $B$ . Mamy więc:

$$z_C = z_A + z_B \quad (12)$$

Po uwzględnieniu (12), zgodnie z równaniem (10), dla składników reakcji  $A$ ,  $B$  i  $C$  mamy odpowiednio:

$$\log \gamma_A = -A \cdot z_A^2 \cdot \sqrt{I} \quad (13)$$

$$\log \gamma_B = -A \cdot z_B^2 \cdot \sqrt{I} \quad (14)$$

$$\log \gamma_C = -A \cdot z_C^2 \cdot \sqrt{I} = -A \cdot (z_A + z_B)^2 \cdot \sqrt{I} = -A(z_A^2 + 2z_A z_B + z_B^2) \sqrt{I} \quad (15)$$

Wracając do równania szybkości (9) możemy zapisać, że:

$$\frac{d[D]}{dt} = k_2 \cdot \frac{K \cdot [A] \cdot [B] \cdot 10^{-A z_A^2 \sqrt{I}} \cdot 10^{-A z_B^2 \sqrt{I}}}{10^{-A(z_A^2 + 2z_A z_B + z_B^2) \sqrt{I}}} = k_2 \cdot K \cdot [A] \cdot [B] \cdot 10^{2A z_A z_B \sqrt{I}} \quad (16)$$

Równanie (16) można uprościć do postaci:

$$\frac{d[D]}{dt} = k_2' \cdot [A] \cdot [B] \quad (17)$$

przy czym:

$$k_2' = k_2 \cdot K \cdot 10^{2A z_A z_B \sqrt{I}} \quad (18)$$

Stosując w doświadczeniu duży nadmiar jednego ze składników (np. ok. 100-krotny nadmiar  $B$ ) możemy założyć, że jego stężenie nie będzie się zmieniać w trakcie reakcji ( $[B] \gg [A]$ ). Wówczas równanie (17) przyjmuje formę:

$$\frac{d[D]}{dt} = k_{obs} \cdot [A] \quad (19)$$

w którym:

$$k_{obs} = k_2' \cdot [B] \quad (20)$$

Uwzględniając równanie (18) otrzymujemy:

$$k_{obs} = k_2 \cdot K \cdot 10^{2A z_A z_B \sqrt{I}} [B] \quad (21)$$

Równanie (21) przedstawia zależność obserwowanej stałej szybkości  $k_{obs}$  od siły jonowej  $I$  roztworu. Logarytmując stronami równanie (21) można otrzymać liniową zależność  $k_{obs} = f(\sqrt{I})$ :

$$\log k_{obs} = \log\{k_2 K [B]\} + 2A \cdot z_A \cdot z_B \cdot \sqrt{I} \quad (22)$$

Równanie (22) wskazuje, że szybkość reakcji następczej, jonowej z udziałem składników  $A$  i  $B$  jest zależna od siły jonowej roztworu (stężenia obcego elektrolitu). Ponadto, można zauważyć, że jest ono równaniem linii prostej  $y = ax + b$ , w którym:

$$y = \log k_{obs}$$

$$x = \sqrt{I}$$

$$a = 2A \cdot z_A \cdot z_B$$

$$b = \log\{k_2 K[B]\}$$

Daje więc możliwość graficznej interpretacji otrzymanych wyników doświadczalnych wartości stałych szybkości badanej reakcji od zmieniającej się siły jonowej. Przykładem reakcji rozważanego typu jest reakcja fioletu krystalicznego  $f_{iol_{kryst}}$  (reagent A) z jonami  $OH^-$  (reagent B)<sup>1</sup>:



Ponieważ roztwór wodny fioletu krystalicznego posiada intensywne widmo absorpcyjne (rys.1) a w wyniku reakcji powstaje bezbarwny produkt, przebieg reakcji można śledzić za pomocą spektrofotometru.

Analogicznie do (19), wprowadzając do mieszaniny reakcyjnej duży nadmiar jonów  $OH^-$  szybkość reakcji (23) można opisać równaniem:

$$-\frac{d[f_{iol_{kryst}}]}{dt} = k_{obs} \cdot [f_{iol_{kryst}}] \quad (24)$$

Rozwiązując powyższe równanie otrzymujemy kolejno:

$$\begin{aligned} -\frac{d[f_{iol_{kryst}}]}{[f_{iol_{kryst}}]} &= k_{obs} \cdot dt \\ -\int_{[f_{iol_{kryst}}]_0}^{[f_{iol_{kryst}}]} \frac{d[f_{iol_{kryst}}]}{[f_{iol_{kryst}}]} &= k_{obs} \int_{t_0}^t dt \\ \ln[f_{iol_{kryst}}] &= \ln[f_{iol_{kryst}}]_0 - k_{obs} \cdot t \end{aligned} \quad (25)$$

gdzie:

$[f_{iol_{kryst}}]$  – stężenie molowe fioletu w roztworze w chwili  $t$

$[f_{iol_{kryst}}]_0$  – stężenie molowe fioletu w roztworze na początku reakcji ( $t = 0$ )

$t$  – czas od rozpoczęcia reakcji (w sekundach)

Ponieważ zgodnie z prawem Lamberta-Beera stężenie składnika  $i$  jest proporcjonalne do absorbancji  $Abs$  roztworu:

$$Abs = \log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon \cdot l \cdot [i] \quad (26)$$

gdzie:

$\varepsilon$  – molowy współczynnik absorpcji charakterystyczny dla danej substancji w danym środowisku

$l$  – długość drogi optycznej (szerokość kuwety)

$[i]$  – stężenie molowe składnika  $i$

możemy równanie (25) zapisać:

$$\ln[Abs] = \ln[Abs]_0 - k_{obs} \cdot t \quad (27)$$

gdzie:

$[Abs]$  – absorbancja roztworu zawierającego fiolet w chwili  $t$

$[Abs]_0$  – absorbancja roztworu na początku reakcji ( $t = 0$ )

Zatem rejestrując zmiany absorbancji roztworu w czasie, wykorzystując krzywą kalibracyjną możemy otrzymać krzywe kinetyczne  $[i] = f(t)$ . Wykorzystując równanie (25), możemy metodą graficzną (kreśląc  $\ln[Abs] = f(t)$ ) wyznaczyć wartości stałej szybkości reakcji  $k_{obs}$ .

## Cel ćwiczenia:

1. Wyznaczyć doświadczalnie zależność stałej szybkości reakcji fioletu krystalicznego z jonami wodorotlenowymi od siły jonowej roztworu.
2. Określić jaki rodzaj ładunku (dodatni czy ujemny) posiada reagujący izomer fioletu krystalicznego.

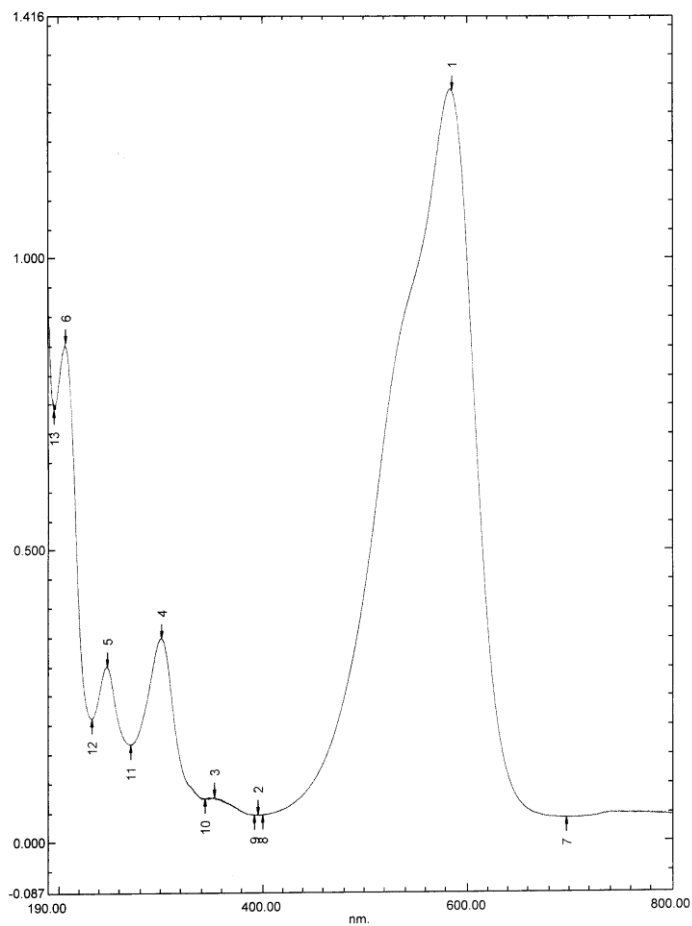
<sup>1</sup> - Jon wodorotlenowy  $OH^-$  atakuje pozycję trzeciorzędowego węgla, który posiada niedobór elektronowy w jednym z dwóch izomerów „fioletu”. W wyniku reakcji powstaje bezbarwna pochodna karbinolowa.

## Odczynniki:

Roztwory bazowe: 1 mol/dm<sup>3</sup> NaNO<sub>3</sub> (lub innej soli, np. KCl)  
0,1 mol/dm<sup>3</sup> NaOH (lub KOH)  
0,028 – 0,030 g fioletu krystalicznego rozpuścić w 1 dm<sup>3</sup>

## Wykonanie:

1. Do pomiarów użyć spektrofotometru. Informacji dotyczących obsługi aparatu udziela prowadzący ćwiczenia.
2. Przed przystąpieniem do wykonywania doświadczeń na rys. 1 odczytać długość fali przy której występuje maksimum absorpcji ( $\lambda_{\max}$ ) fioletu krystalicznego. Wprowadzić ją do pamięci aparatu. Wszystkie pomiary wykonywać przy długości fali odczytanej z widma.
3. Wykonać krzywą kalibracyjną mierząc absorbancję roztworów wzorcowych i kreśląc zależność  $Abs = f(\text{stężenie molowe fioletu})$ . Roztwory wzorcowe uzyskujemy przez rozcieńczenie w wodzie destylowanej kolejno 2, 4, 6, 8 i 10 ml roztworu bazowego fioletu krystalicznego w kolbie na 100 ml. Uzyskany wykres powinien być prostoliniowy i przechodzić przez początek układu.
4. Oznaczyć zmiany absorbancji w czasie reakcji fioletu krystalicznego z zasadą sodową stosując różne siły jonowe roztworu (wprowadzając różne zawartości soli obojętnej do elektrolitu). W tym celu:
  - używając roztworów bazowych, przygotować odpowiednie roztwory reagentów w oddzielnych cylindrach miarowych A i B (patrz tabela 1)
  - zmieszać ze sobą roztwory A i B w czystej, suchej zlewce
  - natychmiast po zmieszaniu wprowadzić ok. 2 ml mieszaniny do kuwety pomiarowej
  - szybko i ostrożnie umieścić kuwetę w komorze pomiarowej spektrofotometru (podczas przenoszenia kuwety nie dotykać ścianek kuwety palcami w miejscach gdzie przechodzić będzie wiązka promieniowania)
  - zamknąć pokrywę osłaniającą komorę pomiarową (rozpraszanie wiązki światła)
  - dokonywać odczytu absorbancji przez okres 15 min w odstępach 3 min. (czas jest rejestrowany automatycznie przez spektrofotometr, a wymagane odstępy 3 min. sygnalizowane są sygnałem dźwiękowym aparatu).



Rys. 1. Widmo ( $Abs = f(\lambda)$ ) roztworu *fioletu krystalicznego* w wodzie, w zakresie dł. fali od 190 do 800 nm.

**Tabela 1.** Składy mieszanin.

Nr pomiaru	Cylinder A	Cylinder B
1.	8 ml NaOH + 42 ml H <sub>2</sub> O (bez soli)	10 ml fioletu + 40 ml H <sub>2</sub> O (dest.)
2.	8 ml NaOH + 5 ml NaNO <sub>3</sub> + 37 ml H <sub>2</sub> O	10 ml fioletu + 40 ml H <sub>2</sub> O (dest.)
3.	8 ml NaOH + 10 ml NaNO <sub>3</sub> + 32 ml H <sub>2</sub> O	10 ml fioletu + 40 ml H <sub>2</sub> O (dest.)
4.	8 ml NaOH + 15 ml NaNO <sub>3</sub> + 27 ml H <sub>2</sub> O	10 ml fioletu + 40 ml H <sub>2</sub> O (dest.)
5.	8 ml NaOH + 20 ml NaNO <sub>3</sub> + 22 ml H <sub>2</sub> O	10 ml fioletu + 40 ml H <sub>2</sub> O (dest.)

### Opracowanie wyników:

1. Korzystając z krzywej kalibracji ( $Abs = f([Ci])$ ) wyznaczyć wartości stężeń fioletu krystalicznego dla kolejnych etapów reakcji. Wyniki zamieścić w tabeli.

Tabela ...(nr)... ...(krótki opis zawartości, np. wyniki pomiarów ... dla ...).

<i>Abs</i>	[ <i>C<sub>i</sub></i> ] mol/l	ln[ <i>C<sub>i</sub></i> ]	<i>t</i> sekunda
1	2	3	4
.	.	.	0
.	.	.	.
.	.	.	.
cd.	cd.	cd.	cd.

2. Metodą graficzną, wyznaczyć stałe szybkości reakcji dla poszczególnych wariantów pomiarowych. Wykresy zamieść w sprawozdaniu.
3. Korzystając z zależności (22) określić graficznie rodzaj ładunku (+ czy -) izomeru reagującego fioletu (wartość *A* założyć jako dodatnią)
4. Przy założeniu, że wynosi on +1 wyznaczyć stałą *A* Debye-Hückel'a.

### **Literatura:**

1. R.A. Alberty, R.J. Silbey: Physical Chemistry, John Wiley&Sons, Sec. ed., New York 1997.