

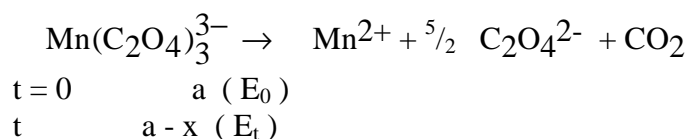
ĆWICZENIE NR 11

Kinetyka rozkładu jonowego kompleksu trójszczawianomanganowego

Cel ćwiczenia:

Wyznaczenie stałej szybkości reakcji rozkładu jonowego kompleksu trójszczawianomanganowego $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$.

Jony Mn^{2+} , kwas $(\text{COOH})_2$ i KMnO_4 reagują w wodzie w ciągu kilku sekund, tworząc brunatnie zabarwiony kompleks trójszczawianomanganowy. Kompleks ten jest nietrwały i rozpada się na bezbarwne produkty według następującego równania reakcji I rzędu,



która spełnia równanie

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt \quad (1)$$

gdzie: a - stężenie początkowe kompleksu w chwili $t = 0$, $a-x$ - ubytek stężenia kompleksu po czasie t ,

k - stała szybkości reakcji, E_0 i E_t - ekstynkcje (absorbancje) proporcjonalne do stężeń substratu a i $(a-x)$.

Sposób wykonania ćwiczenia

Ćwiczenie polega na wykonaniu pomiarów ekstynkcji E (obecnie nazywanej absorbancją) roztworu jonowego kompleksu trójszczawianomanganowego $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ podczas jego rozkładu w różnych momentach czasu t . Mierzona ekstynkcja E jest proporcjonalna do stężenia kompleksu.

1. Do kolby miarowej o pojemności 100 cm^3 wlać kolejno 10 cm^3 0.1 M roztworu MnSO_4 i 35 cm^3 0.1 M roztworu $(\text{COOH})_2$. Po wymieszaniu kolbę z roztworami pozostawić w pomieszczeniu na około 20 min, aby temperatury jej zawartości i otoczenia wyrównały się.
2. Do zlewki nalać wody destylowanej (około 50 cm^3).
3. Uruchomić fotokolorymetr według instrukcji podanej na str. 3.
4. Kuwetę pomiarową napełnić wodą destylowaną, wstawić do fotokolorymetru i wykonać tzw. zerowanie (pkt 1 ÷ 7 instrukcji obsługi fotokolorymetru).
5. Sporządzić roztwór do badania. Do kolby z roztworami MnSO_4 i $(\text{COOH})_2$ – (vide pkt 1.), wlać za pomocą pipetki miarowej określoną objętość ($< 40 \text{ cm}^3$) 0.004 M roztworu KMnO_4 , **szybko** uzupełnić wodą destylowaną do kreski miarowej, dokładnie wymieszać. Kuwetę szybko popłukać i napełnić przygotowanym roztworem, wstawić do fotokolorymetru. Nacisnąć klawisz **M** i odczytać ekstynkcję E_0 . Czas wykonania tego odczytu jest momentem rozpoczęcia pomiarów ($t = 0$).

6. Notować kolejne ekstynkcje E, które fotokolorymetr będzie wskazywał w określonych odstępach czasu. Pomiary zakończyć, gdy kolejne wartości E będą się różnić niewiele między sobą.
7. Wyniki notować w tabelce

Numer odczytu	E_t	t [s] (X_i)	$\ln E_0 / E_t$ (Y_i)	$X_i Y_i$	X_i^2
1	(E_0)	0			
2					
3					
.....					
		$\Sigma X_i =$	$\Sigma Y_i =$	$\Sigma X_i Y_i$	

8. Ćwiczenie należy wykonać dla dwóch różnych stężeń wyjściowego roztworu $KMnO_4$.

Sposób obliczenia stałej k

Ekstynkcja E warstwy roztworu o stężeniu molowym c i o grubości L wynosi: $E = E_{mol} L c$.

W momentach $t = 0$ i t ekstynkcje badanego roztworu są równe: $E_0 = E_{mol} L a$ i

$E_t = E_{mol} L (a - x)$, (E_{mol} jest molowym współczynnikiem ekstynkcji).

Podstawiając do wzoru (1) wielkości a i $(a - x)$ wynikające z tych równań, otrzymuje się:

$$\ln \frac{E_0}{E_t} = k t \quad (2)$$

Uwaga! Czas pomiaru t jest równy sumie przedziałów czasu, po których dany pomiar był wykonany.

Oznaczając lewą stronę tego równania jako Y_i , a t jako X_i , otrzymuje się równanie prostej $Y = kX$, gdzie współczynnik kierunkowy równy stałej k można obliczyć metodą najmniejszych kwadratów. Obliczenia wykonać następująco:

1. Obliczyć wartości Y_i i X_i (p. tabela u góry).
2. Sporządzić wykres zależności $Y_i = f(X_i)$. Odrzucić wartości zbyt odbiegające od przewidywanej prostej. Wyznaczyć z wykresu wartość k.
3. Stałą k obliczyć ze wzoru

$$k = \frac{n(\sum X_i Y_i) - (\sum X_i)(\sum Y_i)}{n(\sum X_i^2) - (\sum X_i)^2}$$

gdzie n – liczba par wartości X_i i Y_i wziętych do obliczeń. Porównać z wynikiem uzyskanym z wykresu.

(patrz także „Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej” – W.Świątkowski)

Instrukcja obsługi fotokolorymetru

- 1) Sprawdzić czy fotokolorymetr jest połączony ze źródłem napięcia.
- 2) Uruchomić przyrząd wciskając klawisz **ON / OFF**
- 3) Przystosować przyrząd do pomiarów kinetycznych wciskając numer **904**.
- 4) Za pomocą klawiszy ze strzałkami **→ i ←** wybrać filtr 436 lub 470 nm i zatwierdzić wybór wciskając klawisz **OK $\sqrt{}$** ,
- 5) Wpisać faktor **1.000** ,
- 6) Podać odstępy czasu (15, 20 lub 30 sekund), w których przyrząd ma dokonywać odczytów absorbancji E i potwierdzić ustawienie za pomocą przycisku **OK $\sqrt{}$** ,
- 7) Wstawić kuwetę z wodą destylowaną i wcisnąć klawisz **Null / zero** ,

Uwaga! Tak przygotowany przyrząd pozostawić i powrócić do przygotowania roztworu do badań (do kolbki z przygotowanymi roztworami dodać KMnO_4 zgodnie z pkt 5 „Sposobu wykonania ćwiczenia”)

- 8) Wyjąć kuwetę z wodą, wstawić drugą kuwetę z badaną próbką i wcisnąć klawisz **M** ,
- 9) Notować czas i wartość wskazywanej ekstynkcji E ,
- 10) Gdy kolejne odczyty E różnią się niewiele między sobą, wyłączyć przyrząd wciskając klawisz **ON / OFF**