

TARTU RIIKLIK ÜLIKOOI

J. Raudsepp

Reaktsioonikineetika

TARTU 1960

A-2323/5

TARTU RIIKLIK ÜLIKOOI

ANORGAANILISE KEEMIA KATEEDER

J. Raudsepp

Reaktsioonikineetika

1960

TARTU 1960

2

Tartu Riikliku Olikoeli
Raamatukogu
46811^a

Vastutav toimetaja H. Laanpere
Korrektor E. Oja

=====
TRÜ Rotaprint 1960. Trükipõõgnaid 2,9.
Tir. 150 eks. MB 04733. Tell. nr. 373.

Hind rbl. 0.90

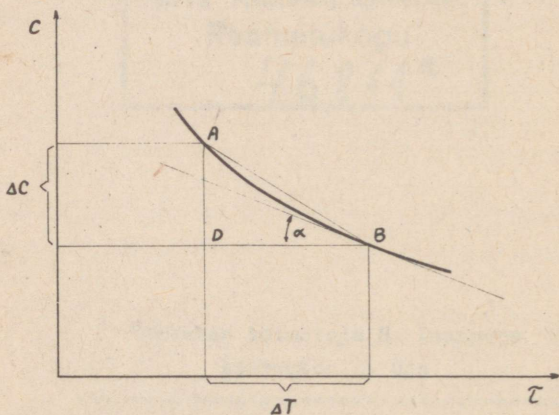
E e s s ö n a .

Abimaterjalid teemal "Reaktsioonikineetika" võimaldavad üliõpilastel iseseisvalt ette valmistada praktilisi töid füüsikalises keemias. Esimeses osas on toodud vajalikud teoreetilised alused tööde sooritamiseks, kuna teine osa sisaldab praktiliste tööde eeskirju reaktsioonikineetikast. Abimaterjalid on mõeldud kasutamiseks keemiaosakonna üliõpilastele, kuid osaliselt on ta kasutatav ka teistes osakondades, kus õpetatakse füüsikalist keemiat.

I. TEOREETILINE OSA.

1. Reaktsiooni kiirus.

Reaktsioonikineetika on õpetus keemiliste reaktsioonide kiirusest. Reaktsiooni kiiruse määrab reageerivate ainete kontsentratsiooni muutus ajaühikus. Reaktsiooni vältel muutub lähteainete kontsentratsioon pidevalt. Seda muutust iseloomustab graafik (joon. 1), kus abstsissel on aeg τ ja ordinaatteljel kontsentratsioon c .



Joonis 1. Kontsentratsiooni sõltuvus ajast.

Kontsentratsioon ja aja muutuste suhe määrab reaktsiooni keskmise kiiruse ajavahemikul Δt

$$v_{\text{keskm.}} = - \frac{\Delta c}{\Delta t} = \tan \angle ABD \quad (1).$$

Miinus märk näitab, et kontsentratsiooni c ja aja t muutused on vastassuunalised (ajaliselt kontsentratsioon väheneb). Ajavahemiku Δt vähenemisel punkt A läheneb punkt B-le (joon. 1), seega reaktsiooni keskmine kiirus läheneb tõelisele kiirusele. Reaktsiooni tõeline kiirus on seega kontsentratsiooni tuletis aja järgi ehk kõvera punktis tõmmatud puutuja tõusunurga tangens.

$$v_{\text{tõeline}} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(- \frac{\Delta c}{\Delta t} \right) = - \frac{dc}{dt} = \tan \alpha \quad (2).$$

Reaktsiooni kiirus sõltub peale kontsentratsiooni (reaktsiooni esinemisel gaasilises faasis - rõhu) veel reageerivate ainete iseloomust, temperatuurist, reaktsiooni keskkonnast ja katalüütiliste protsesside korral katalüsaatori iseloomust ja ta hulgast.

Vastavalt massitoime seadusele on reaktsiooni kiirus võrdeline reageerivate ainete kontsentratsioonide korrutisega astmes, mis vastab reaktsiooni stöhhiomeetrilistele koeffitsientidele.

Reaktsiooni $aA + bB \rightarrow dD + gG$
kiirus avaldub järgmiselt

$$v = - \frac{dc}{dt} = k c_A^a \cdot c_B^b \quad (3).$$

k - võrdelisuse tegur ehk reaktsiooni kiiruse konstant,

c - reageerivate ainete kontsentratsioon.

Reaktsiooni kiiruse konstandi arvuline väärtus on võrdne reaktsiooni kiirusega siis, kui reageerivate ainete kontsentratsioonide korrutis on võrdne ühega.

Reaktsiooni kiiruse konstant ei sõltu reageerivate ainete kontsentratsioonist, kuid sõltub reageerivate ainete iseloomust, reaktsiooni keskkonnast, temperatuurist, kata-

lüsaatorist ja ta kontsentratsioonist. Kiiruse konstandi arvuline väärtus sõltub kontsentratsioonist ja aja mõõtühiku valikust.

2. Reaktsioonide kineetiline klassifikatsioon.

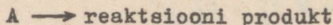
a) Reaktsiooni molekulaarsus.

Keemilisi reaktsioone jaotatakse vastavalt keemilise reaktsiooni elementaaraktist osavõtivate molekulide arvule mono-, bi- või trimolekulaarseteks reaktsioonideks. Tõenäosus kolme molekuli samaaegseks pörkumiseks on väga väike ja sellest tingituna trimolekulaarseid reaktsioone esineb harva. Kuigi reaktsiooni võrrand osutab kõrgema molekulaarsusega reaktsioonile, toimub protsess tegelikult üksikuis staadiumes, kus vahereaktsioonid on maksimaalselt bimolekulaarsed.

b) Reaktsiooni järk.

Keemilisi reaktsioone jaotatakse kineetiliste võrrandite alusel kas esimest, teist või kolmandat (esinevad väga harva) järku reaktsioonideks. Järgnevalt tuuakse kineetilised võrrandid lihtsate ühes staadiumis ja suunas kulgevate reaktsioonide korral.

Monomolekulaarse reaktsiooni (esimest järku)



kiirus avaldub järgmiselt:

$$-\frac{dc}{d\tau} = k c_A = k (c_{O,A} - c_X) \quad (4).$$

$$\text{Integreeritult: } k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_{O,A}}{c_A} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_{O,A}}{c_{O,A} - c_X} \quad (5).$$

$c_{O,A}$ - aine A algkontsentratsioon ajamomendil $\tau = 0$,

c_X - reageerinud aine kontsentratsioon antud ajamomendil τ ,

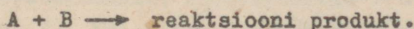
$c_A = c_{O,A} - c_X$ - aine A kontsentratsioon antud ajamomendil τ .

Esimest järku reaktsiooni kiiruse konstandi dimensiooniks on τ^{-1} ja ta ei sõltu seega kontsentratsioonist mõõtühik-

kute valikust.

Esimest järku reaktsioonid on:
radioaktiivne lagunemine, mitmesuguste ühendite lagunemine kõrgemal temperatuuril jne.

Teist järku reaktsiooniks on bimolekulaarne reaktsioon:



Reaktsiooni kiirus allub järgmisele võrrandile:

$$-\frac{dc}{dt} = k c_A \cdot c_B = k (c_{O,A} - c_X)(c_{O,B} - c_X) \quad (6).$$

Integreeritud kujul:

$$k = \frac{1}{t(c_{O,A} - c_{O,B})} \ln \frac{(c_{O,A} - c_X)c_{O,B}}{(c_{O,B} - c_X)c_{O,A}} \quad (7).$$

Kui lähteainete algkontsentratsioonid on võrdsed

$c_{O,A} = c_{O,B} = c_0$, siis omab võrrand lihtsama kuju:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2$$
$$k = \frac{1}{t} \frac{c_X}{c_0(c_0 - c_X)} = \frac{1}{t} \frac{c_0 - c}{c_0 c} \quad (8).$$

c - reageeriva aine kontsentratsioon ajamomendil t .

Kiiruse konstandi dimensiooniks on $t^{-1} c_0^{-1}$, seega sõltub teist järku reaktsiooni konstandi arvuline väärtus aja ja kontsentratsiooni mõõtühikutest.

Kolmandat järku reaktsiooni kiiruse konstanti arvutatakse võrrandiga (lihtsamal juhul, kui algkontsentratsioonid on võrdsed $c_{O,A} = c_{O,B} = c_{O,C} = c_0$):

$$k = \frac{1}{2t} / \left(\frac{1}{(c_0 - c_X)^2} - \frac{1}{c_0} \right) \quad (9).$$

Sageli ühtivad reaktsiooni molekulaarsus ja järk (monomolekulaarsed reaktsioonid on esimest järku jne.). Real juhudel ei lange aga reaktsiooni molekulaarsus ja järk kokku. Selliseid reaktsioone nimetatakse pseudomolekulaarseteks reaktsioonideks. Pseudomolekulaarsed reaktsioonid on sellised, kus üks komponentidest esineb suures liias (kontsent-

ratsioon praktiliselt ei muutu) või ühe komponendi kontsentratsioon mingil teisel põhjusel ei muutu. Sellest tingituna alaneb reaktsiooni järk (näit. võrrandis (6) $v = k c_A \cdot c_B$, kui $c_A = \text{konst}$, siis $v = k' \cdot c_B$). On tuntud ka nn. null järku reaktsioonid, kus reaktsiooni kiirus ei sõltu reageeriva aine kontsentratsioonist.

Keemiliste reaktsioonide mehhanismi uurimisel on oluline tema järgu tundmine. Reaktsiooni järku võib määrata mitmel viisil:

a) Asendamise meetod.

Eksperimentaalsetest andmetest arvutatakse erinevatel ajamomentidel reaktsiooni kiiruse konstandid, kasutades seejuures esimese, teise ja kolmanda järgu reaktsiooni kiiruse konstandi võrrandeid. Reaktsiooni järgu määrab võrrand, mille järgi arvutatud konstandi väärtused erinevatel ajamomentidel on ühesuguse väärtusega.

b) Graafiline meetod.

Sellel meetodil uuritakse aja ja kontsentratsioonide mitmesuguste funktsioonide omavahelist sõltuvust. Reaktsiooni järku määratakse aja ja kontsentratsiooni vastava funktsiooni lineaarsest sõltuvusest.

Esimest järku reaktsiooni korral esineb lineaarne sõltuvus aja (t) ja kontsentratsiooni logaritmi ($\ln c$) vahel.

Teist järku reaktsiooni korral on lineaarses sõltuvuses aeg (t) ja kontsentratsiooni pöördväärtus ($\frac{1}{c}$), kuna aga kolmandat järku reaktsiooni puhul vastavad suurused on aeg (t) ja kontsentratsiooni ruudu pöördväärtus ($\frac{1}{c^2}$).

Null järku reaktsiooni juures ei sõltu kontsentratsioon (või tema mingi funktsioon) ajast.

c) Poolestusaja meetod.

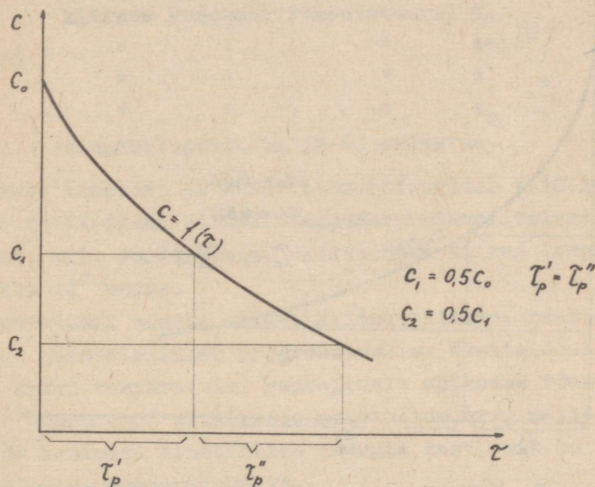
Reaktsiooni järku määratakse ka nn. poolestusaja ja kontsentratsiooni vahelisest sõltuvusest. Poolestusaeg on aeg, mille jooksul reageerinud aine hulk on pool lähtemomendil ($\xi = 0$) olevast aine hulgast.

Esimest järku reaktsiooni korral arvutatakse poolestusaeg \tilde{t}_p reaktsiooni kiiruse konstandi võrrandist (5), asen-

dades reageeriva aine kontsentratsiooni antud ajamomendil poole algkontsentratsiooni väärtusega

$$k = \frac{2,303}{\tau} \log \frac{c^0}{c}, \text{ kui } c = 0,5 c_0, \text{ siis } \tau_p = \frac{0,6932}{k} \quad (10).$$

Esimest järku reaktsiooni poolestusaeg (τ_p) ei sõltu aine lähtekontsentratsioonist. Poolestusaega võib määrata ka graafiliselt (joon. 2). Kui mitme erineva kontsentratsiooni



Joonis 2. Esimest järku reaktsiooni poolestusaja määramine graafikult.

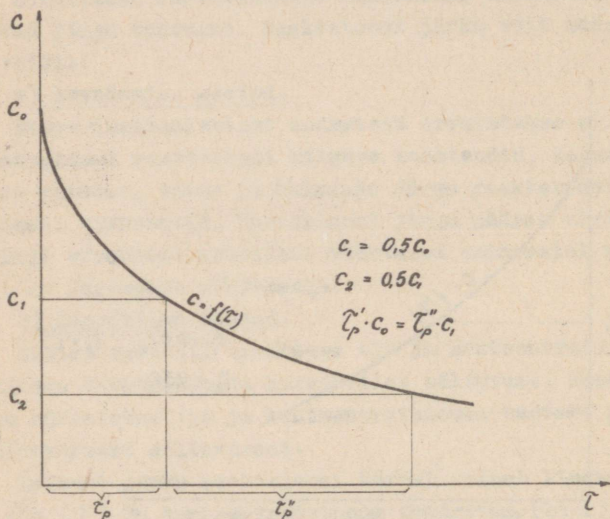
juures on poolestusajad võrdsed, siis on tegemist esimest järku reaktsiooniga.

Teist järku reaktsiooni korral arvutatakse poolestusaeg teist järku reaktsiooni kiiruse konstandi võrrandist (8) analoogiliselt esimest järku reaktsiooni poolestusajaga.

$$k = \frac{1}{\tau c_0} \cdot \frac{c_0 - c}{c}, \text{ kus } c = 0,5 c_0, \tau_p = \frac{1}{kc_0} \quad (11).$$

Graafikult saadakse teist järku reaktsiooni korral poolestusaja määramisel erinevatel kontsentratsioonidel (joon. 3) järgmine seos:

$$\tau_p' \cdot c_1 = \tau_p'' \cdot c_2 = \dots = \frac{1}{k} \quad (12).$$



Joonis 3. Teist järku reaktsiooni poolestusaja määramine graafikult.

Teist järku reaktsiooni poolestusaeg (τ_p) on pöördvõrdeline reageeriva aine algkontsentratsiooniga.

Kolmandat järku reaktsiooni poolestusaeg (τ_p) on pöördvõrdeline reageeriva aine algkontsentratsiooni ruuduga.

$$\tau_p = \frac{1}{kc^2} \quad (13).$$

Peale nimetatud meetodite on olemas veel teisi meetodeid reaktsiooni järgu määramiseks.

3. Temperatuuri mõju reaktsiooni kiirusele.

Temperatuuri mõju reaktsiooni kiirusele arvutatakse Van't Hoffi empiirilise reegluga või Arrheniuse võrrandiga. Van't Hoffi reegli matemaatiline väljendus on järgmine:

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = \frac{k_2 \cdot 10}{k_1 \cdot \Delta t} = 2 \text{ kuni } 4 \quad (14).$$

k_t	-	kiiruse konstant	temperatuuril	t ,
k_{t+10}	-	"	"	$t+10^\circ$,
k_1	-	"	"	t_1 ;
k_2	-	"	"	t_2 ;
Δt	-	temperatuuride	t_2 ja t_1	erinevus.

Kiiruse konstantide suhet temperatuuridel $t+10$ ja t nimetatakse reaktsiooni kiiruse temperatuurikoefitsiendiks, mis näitab, mitu korda muutub reaktsiooni kiirus temperatuuri muutudes 10° võrra.

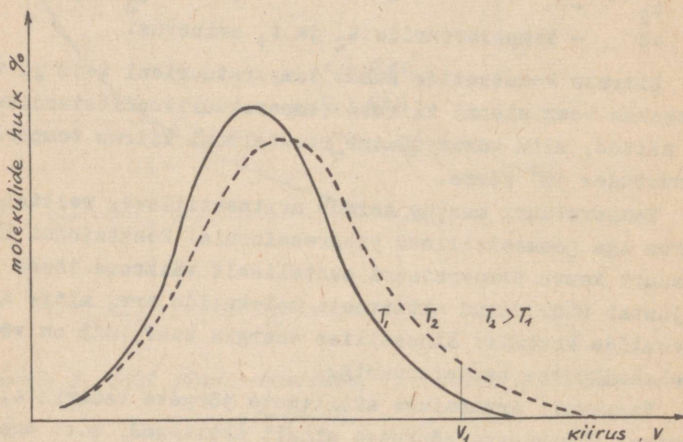
Temperatuuri muutus toimub aritmeetilises, reaktsiooni kiirus aga geomeetrilises progressioonis. Reaktsiooni kiiruse suurt kasvu temperatuuri suhteliselt väikese tõusu puhul põhjustab suurenenud aktiivsete molekulide arv, mitte aga molekulide keskmise kineetilise energia kasv, mis on võrdeline absoluutse temperatuuriga.

Vastavalt Arrheniuse aktiivsete põrgete teooriale, reageerivad üksteisega põrkudes ainult aktiivsed, s.t. energialiiga varustatud molekulid, madalama energiaga molekulid ei reageeri. Reaktsiooni kiiruse määrab aktiivsete ja mitteaktiivsete molekulide arvude suhe. Tavaliselt on aktiivsete molekulide (reageerivate molekulide) arv suhteliselt väike, seega mitteaktiivsete molekulide arv on ligikaudu võrdne molekulide üldarvuga. Aktiivsete ja kõigi molekulide arvude suhe määratakse Maxwell-Boltzmanni üldise jaotusseadusega

$$N^* = N \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (15).$$

N^* - aktiivsete molekulide arv,
 N - kõigi " " ,
 e - loomuliku log. alus,
 E - aktiveerimisenergia,
 R - gaasi universaalne konstant,
 T - temperatuur $^{\circ}\text{K}$.

Joonisel 4 on toodud molekulide jaotus kiiruste (energia) järgi kahel erineval temperatuuril. Abstsisssteljele on kantud



Joonis 4. Molekulide kiiruste jaotus sõltuvalt temperatuurist.

molekulide kiirused, ordinaatteljele teatud kiirust omavate molekulide protsendiline hulk kogu molekulide arvust.

Kogu molekulide hulga määrab ära abstsissstelje ja kõvera vaheline pind. Graafikust selgub, et molekulid, mille kiirus on suurem kui v_1 (minimaalne vajalik energia reaktsi-

ooni tekkimiseks) on kõrgemal temperatuuril (T_2) rohkem kui madalamal temperatuuril (T_1), kuid siiski võrdlemisi väike osa molekulide üldarvust.

Reaktsiooni kiirus ei ole võrdeline vahenditult reageeriva aine kontsentratsiooniga, vaid reageeriva aine aktiivse osa kontsentratsiooniga, seega avaldatakse võrrandite (15), (3) põhjal reaktsiooni kiirus:

$$v = k' c_A^a \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot c_B^b \cdot e^{-\frac{E_B}{RT}} \quad (16)$$

ehk
$$v = k' c_A^a \cdot c_B^b \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (17),$$

kusjuures aktiveerimisenergia E sisaldab nii molekuli A aktiveerimisenergiat E_A kui ka molekuli B aktiveerimisenergiat E_B .

Võrranditest (17) ja (3) arvutatakse reaktsiooni kiiruse konstant:

$$k = k' e^{-\frac{E}{RT}} \quad (18).$$

Logaritmidest võrrandit (18), saadakse Arrheniuse võrrand $\log k = A - \frac{B}{T}$ (19),

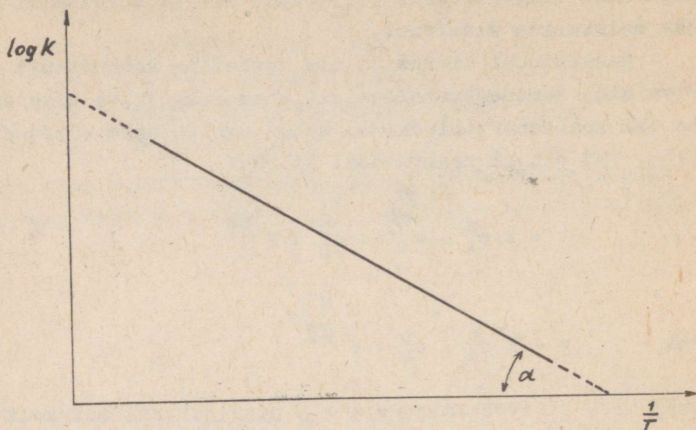
mis seob reaktsiooni kiiruse konstandi aktiveerimisenergia ja temperatuuriga. Need sõltuvused on antud graafiliselt joon. 5., kus $A = \log k'$, $B = \tan \alpha = -\frac{E}{2,3R}$.

Võrrandiga (18) saab arvutada reaktsiooni temperatuurikoefitsiendi ja aktiveerimisenergia suurust. Temperatuurikoefitsiendi arvutamiseks teostatakse reaktsiooni kiiruse konstandi määramist kahel erineval temperatuuril:

$$k_1 = k' e^{-\frac{E}{RT_1}} \quad \text{ja} \quad k_2 = k' e^{-\frac{E}{RT_2}}.$$

Jagades teise võrrandi esimesega, võrdub kiiruse konstantide suhe:

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{E}{R}} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \quad (20).$$



Joonis 5. Reaktsiooni kiiruse konstandi sõltuvus temperatuurist.

Näit. $T_2 = 530^\circ\text{K}$, $T_1 = 520^\circ\text{K}$ ja $E = 40.000 \frac{\text{kal}}{\text{mool}}$

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{40000}{2} \cdot \frac{10}{530 \cdot 520}} = e^{0,72} \approx 2.$$

Logaritmides võrrandit (20), arvutatakse aktiveerimisenergia suurus

$$E = \frac{2,3RT_1T_2 \log \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1} \quad (21).$$

4. Katalüsaatori mõju reaktsiooni kiirusele.

Katalüsaatoriteks on ained, mis muudavad tunduvalt reaktsiooni kiirust, kuid ei nihuta reaktsiooni tasakaalu.

Katalüsaatori kontsentratsioon on sageli väga väike ja reaktsiooni lõpul esineb ta samas koguses ja olekus nagu reaktsiooni algul. Reaktsiooni kiirust vähendavaid katalüsaatoreid nimetatakse negatiivseteks katalüsaatoriteks ehk inhibiitoriteks. Katalüsaatoritele on omane valiv ehk selektiivne iseloom, universaalseid katalüsaatoreid, mis katalüüsivad mitmeid erinevaid reaktsioone, on vähe. Keemilisi reaktsioone katalüsaatori juuresolekul nimetatakse katalüütilisteks protsessideks, mis jagunevad homogeenseteks või heterogeenseteks protsessideks. Esimesel juhul on reageerivad ained ja katalüsaator samas faasis, teisel juhul aga erinevates faasides. Autokatalüütilised reaktsioonid on niisugused reaktsioonid, kus katalüsaator tekib reaktsiooni käigus (reaktsiooni üks produktidest avaldab katalüütilist toimet). Katalüsaator põhjustab aktiveerimisenergia vähenemist ja seega reaktsiooni kiiruse kasvu. Katalüsaatori mõju reaktsiooni kiirusele on võrdeline katalüsaatori kontsentratsiooniga homogeenses katalüüsis.

5. Reaktsiooni kiiruse mõõtmismeetodid.

Reaktsiooni kiirust iseloomustab kiiruse konstant, seega reaktsiooni kiiruse määramisel arvutatakse kiiruse konstandi väärtused. Kuna reaktsiooni kiirus sõltub tunduvalt temperatuurist, teostatakse mõõtmised termostaadis (vt. lk. 44). Reaktsiooni kiiruse või kiiruse konstandi määramiseks mõõdetakse ühe reageeriva aine kontsentratsiooni teatud ajavahemiku järgi alates reaktsiooni algusest. Kontsentratsiooni mõõtmist teostatakse võimalikult kiiresti või pidurdatakse reaktsioon võetud proovis (näiteks jahutamisega). Kontsentratsiooni määratakse otseselt või kaudselt. Otsene määramine teostatakse tavaliselt analüütilise keemia meetoditega (näit. tiitrimine). Kaudne kontsentratsiooni määramine teostatakse füüsiko-keemilise analüüsi meetoditega, mis põhineb aine mitmesuguste füüsikaliste omaduste muutusele sõltuvalt kontsentratsioonist, nagu elektrijuhtivus, murdumisnäitaja,

polariseeritud valguse võnketasandi (polarisatsioonitasandi) pöörang jne.

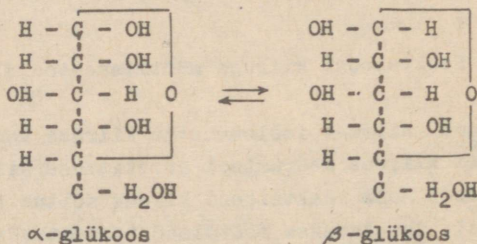
II. EKSPERIMENTAALNE OSA.

Töö nr. 1.

Glükoosi mutarotatsiooni kiiruse määramine.

Sissejuhatus.

Glükoosi mutarotatsiooniks nimetatakse tema ühest modifikatsioonist üleminekut teise. Mutarotatsioon on



pöörduv monomolekulaarne reaktsioon, seega reaktsiooni kiiruse konstandi arvutamiseks kasutatakse võrrandit (5). Glükoosi mutarotatsiooni reaktsioonile mõjub katalüütiliselt vesinikioon. Mõlemad glükoosi vormid on optiliselt aktiivsed, kuid pööravad polarisatsioonitasandit erinevalt.

Nurka, mille võrra polarisatsioonitasand pöörduv, nimetatakse polarisatsioonitasandi pöördenurgaks. See sõltub aine iseloomust, optilisest aktiivsusest, kontsentratsioonist, kihi paksusest, valguse lainepikkusest ja temperatuurist. Erinevate ainete optilise aktiivsuse võrdlemiseks kasutatakse eripöörangu mõistet.

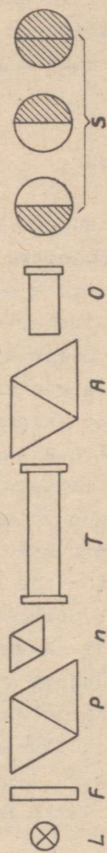
Eripööranguks α nimetatakse polarisatsioonitasandi pöördenurka lahusel, mille kihi paksus on 1 dm ja 1 ml lahust sisaldab 1 g ainet, lahuse temperatuur on 20°C ja läbiva valguse lainepikkus on 5896 m (Na spektri D joon). Vasakule pöörava aine puhul kirjutatakse eripöörangu ette miinus märk. Eripöörangu abil saab arvutada polarisatsioonitasandi pöördenurga suurust või lahuse kontsentratsiooni. Pöördenurk on additiivne suurus, optiliselt aktiivsete ainete segu pöördenurk on üksikute ainete pöördenurkade algebraline summa. α -glükoosi eripöörang $\alpha = 113^\circ$ ja β -glükoosil $\alpha = -19^\circ$.

Aparatuur.

Polarisatsioonitasandi pöördenurga mõõtmiseks kasutatakse polarimeetrit. Polarimeetri põhimõtteline ehitus on väga lihtne, ta põhilisteks osadeks on kaks ühesugust nikolprisma: polarisaator ja analüsaator. Polarisaator on kinnitatud liikumatult, kuna analüsaator on pööratav ümber oma optilise telje ja on varustatud skaalaga pöördenurga mõõtmiseks. Polarisaatorist tulev polariseeritud valgus (võnkumine toimub ainult ühes tasandis) pääseb läbi analüsaatori siis, kui polarisaatori ja analüsaatori polarisatsioonitasandid on paralleelsed; ristseisu korral valgus polarimeetrit ei läbi. Mõlemaid analüsaatori asendeid võib kasutada polarimeetri nullseisuks. Paigutades analüsaatori ja polarisaatori vahele optiliselt aktiivse aine, pöördub polarisatsioonitasand teatud nurga võrra. Enamuse nullasendi saavutamiseks pööratakse analüsaatorit. Analüsaatori pöördenurk vastab aine polarisatsioonitasandi pöördenurgale. Kirjeldatud polarimeetri määramistäpsus on härmiselt väike. Täpsemat mõõtmist võimaldab Lippichi poolvarju polarimeeter. Lippichi polarimeetris on polarisaatori järele asetatud väike nikolprisma, mis kaatab pool vaateväljast (joon. 6).

Nikolprisma n võnketasand moodustab polarisaatori P võnketasandiga väikese nurga α (joon. 7).

Kui analüsaatori võnketasand on risti nikoli n võnketas-

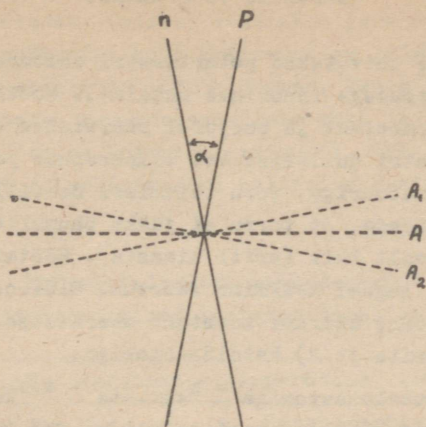


L - valgusallikas. F - filter. P - polarisaator.

n - väike nikolprisma. T - toru suuritave lahusega.

A - analüsaator O - okulaar S - vaateväälja kujutis.

Joonis 6. Polarimeetri skeem.



Joonis 7. Polarisatsiooni võnketasandite asendid.

sandiga või polarisaatori võnketasandiga (analüsaatori asend A_1 või A_2), siis on vaateväljast üks pool pime ja teine on nõrgalt valgustatud. Nende kahe asendi vahel on analüsaatori asend A , kus terve vaateväli on ühtlaselt nõrgalt valgustatud. See analüsaatori asend on polarimeetri nullseisuks. Sama nullseis saavutatakse analüsaatori pööramisel 180° võrra. Pöörates aga analüsaatorit 90° või 270° võrra, saavutatakse vaatevälja ühtlane maksimaalne heledus, mida võib ka kasutada aparaadi nullseisuks, kuid selle määramise täpsus on tunduvalt väiksem. Sageli on paigutatud polarisaatori järele kaks väikest nikolprismat, vaateväli jaguneb siis kolme ossa, mis võimaldab täpsemalt määrata nullasendit. Polarimeetri valgustusallikaks kasutatakse tavalist elektrilampi. Lambi ja polarimeetri vahele paigutatakse valgusfilter monokromaatselt valguse saamiseks. Täpsematel mõõtmistel kasutatakse spetsiaalset Na-lampi. Polarimeetriga mõõtmised teostatakse pikikus.

Mõõtmise teostamine.

Kõigepealt tutvutakse polarimeetri ehitusega ja ta nurga lugemise täpsusega (nooniuse skaala!). Mõõtmiseks seatakse töökorda termostaat ja seejärel määratakse destilleeritud veega polarimeetri nullseis. Vee temperatuur peab olema võrdne katse temperatuuriga. Toru täitmisel destilleeritud veega tuleb silmas pidada, et torru ei jääks õhumulle ja et toru oleks väljastpoolt kuiv (eriti klaasid). Mõõtmistulemuseks võetakse kolme lugemi keskmine väärtus. Glükoosi mutarotatsiooni reaktsiooni kiiruse konstant määratakse kahel juhul: 1) katalüsaatorita ja 2) katalüsaatoriga.

Seosest $k_{\text{katalüsaatoriga}} = k_{\text{kat.}} \cdot a + a \cdot c_{\text{kat.}}$

arvutatakse katalüütiline koefitsient a . Töö teostamiseks võetakse kaks 5-grammist glükoosi kaalutist. Üks kaalutistest paigutatakse 50 ml mahuga mõõtkolbi, millesse valatakse termostateeritud vett kuni kriipsuni. Glükoos lahustatakse, vajaduse korral filtritakse ja valatakse polarimeetri torusse (eelnevalt sama lahusega loputades). Tulemuseks võetakse samuti kolme lugemi keskmine väärtus pöördenurga mõõtmisel. Esimese mõõtmise (α_0) teostamisel märgitakse aeg, mis on reaktsiooni algmomentiks ($\tau = 0$). Peale lugemite võtmist ja aja märkimist sukeldatakse polarimeetri toru termostaati kuni järgmise lugemi võtmiseni.

Teine 5 g kaalutis paigutatakse samuti 50 ml mahuga mõõtkolbi, mis sisaldab niipalju HCl, et veega täitmisel kriipsuni oleks soolhappe kontsentratsioon praktikumi juhendaja poolt ettenähtud suurusega. Mõõtmised teostatakse analoogiliselt esimese lahusega. Kolbidesse järelejäanud lahused säilitatakse viimase lugemi võtmiseks.

Polarisatsioonitasandi pöördenurga mõõtmisi teostatakse arvates esimesest mõõtmisest 5, 10, 20, 30, 50, 75, 100, 150 minuti järele. Katalüsaatoriga lahuse puhul on vastavad ajavahemikud lühemad (sõltuv katalüsaatori kontsentratsioonist). Viimane mõõtmine teostatakse vähemalt 48 tunni möödumisel. Selle aja vältel on süsteem saavutanud tasakaaluoleku. Tempe-

ratuuri töstmisega on võimalik viimase mõõtmise ajavahemikku tunduvalt lühendada. Selleks valatakse järelejäänud lahus 25 ml mahuga mõõtkolbi kuni kriipsuni ja paigutatakse 30 - 40 minutiks termostaati 60 - 70°C juures. Peale jahutamist lisatakse vee auramise kompenseerimiseks vett ja teostatakse pöördenurga mõõtmine katsetemperatuuril. Töö lõpul kontrollitakse veel kord polarimeetri nullseisu destilleeritud vee-ga.

Mõõtmistulemuste rakendamine.

Mõõtmistulemused kantakse tabelisse.

Katse teostamise temperatuur ... °C									
Katalüsaatorita $\alpha_0 = \dots$ $\alpha_\infty = \dots$					Katalüsaatoriga HCl...n $\alpha_0 = \dots$ $\alpha_\infty = \dots$				
Mõõtmise aeg	Ajavahe- mik reakts. algusest τ	α_τ	$\alpha_\tau - \alpha_\infty$	k	Mõõtmise aeg	Ajavahe- mik reakts. algusest	α_τ	$\alpha_\tau - \alpha_\infty$	k

α_0 - polarisatsioonitasandi pöördenurk lähtemomendil ($\tau = 0$),
 α_τ - " " " antud ajamomendil τ ,
 α_∞ - " " " reaktsiooni lõpul.

Arvutatakse kiiruse konstantide keskmised väärtused ja koostatakse graafikud $(\alpha_\tau - \alpha_\infty) = f(\tau)$ ja $\log(\alpha_\tau - \alpha_\infty) = f(\tau)$.

Poolestusaeg määratakse graafikult ja arvutatakse võrrandist (11).

Polarisatsioonitasandi pöördenurka (α_0) pole tegelikul lähtemomendil võimalik mõõta, kuna alates lahuse valmistamisest kulgeb ka mutarotatsioon, esimene mõõtmine toimub mõned minutid hiljem ja seda loetakse reaktsiooni algmomendiks.

Reaktsiooni kiiruse konstant arvutatakse võrrandist (5). Kuna glükoosilahuse kontsentratsioon on võrdeline polarisatsioonitasandi pöördenurgaga, siis avaldatakse kiiruse konstant:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{k'(\alpha_0 - \alpha_\infty)}{k'(\alpha_0 - \alpha_\tau) - k'(\alpha_0 - \alpha_\infty)} = \frac{2,303}{\tau} \log \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_\tau - \alpha_\infty}$$

$c_{0,A} = k'(\alpha_0 - \alpha_\infty)$ - glükoosi algkontsentratsioon ajamomendil $\tau = 0$.

$c_x = k'(\alpha_0 - \alpha_\tau)$ - reageerinud glükoosi kontsentratsioon ajamomendil τ .

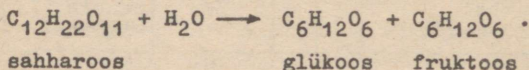
k' - võrdelisuse tegur.

Töö nr. 2.

Sahharoosi inversiooni kiiruse määramine.

Sissejuhatus.

Sahharoosi inversioon (hüdrolüüs) on bimolekulaarne reaktsioon, mis kulgeb praktiliselt lõpuni, produktideks on glükoosi ja fruktoosi segu (invertsuhkur)



Reaktsiooni-kineetikast lähtudes on sahharoosi inversioon esimest järku reaktsioon, sest vee kontsentratsioon praktiliselt reaktsiooni käigus ei muutu. Sahharoosi inversiooni kiirus on neutraalses keskkonnas väga väike, reaktsiooni kiirendab vesinikioon, mis mõjub katalüsaatorina.

Mõõtmise teostamine.

Sahharoosi inversiooni kiirust mõõdetakse polarimeetriga, sest reaktsioonist osavõtvate ainete eripöörangud on erinevad:

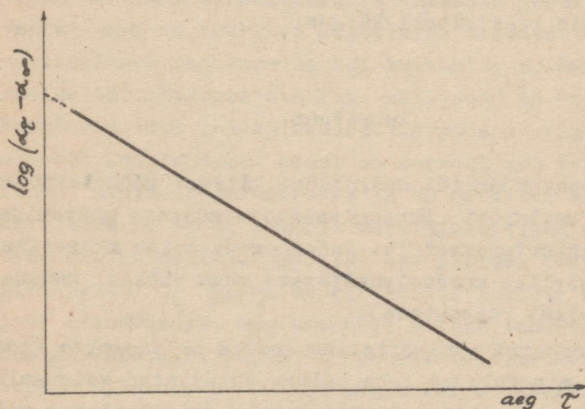
$$\begin{aligned} \text{sahharoosil } / \alpha / &= 66,55^\circ, \\ \text{glükoosil } / \alpha / &= 52,5^\circ, \\ \text{fruktoosil } / \alpha / &= -91,9^\circ. \end{aligned}$$

Kiiruse konstandi väärtus arvutatakse esimest järku

reaktsiooni kiiruse võrrandiga (5).

Mõõtmise teostamiseks lahustatakse 10 g sahharoosi 50 ml mõõtkolvis väheses vees (hägususe korral filtritakse) ja paigutatakse termostaati. Termostaati paigutatakse veel kolb 35-40 ml soolhappega, mille kontsentratsioon valitakse sellise arvestusega, et sahharoosi lahusele 20 ml soolhappe lisamisel ja mõõtkolvi täitmisel termostateeritud veega saavutaks soolhappe kontsentratsioon praktikumi juhendaja poolt ettenähtud suuruse. Happe lisamisel märgitakse aeg (algmoment $\tau = 0$). Peale happe lisamist ja tugevat loksutamist teostatakse esimene mõõtmine, mille juures märgitakse aeg. Järgmised mõõtmised ja arvutused teostatakse analoogiliselt tööga nr. 1.

Otseselt pole polarisatsioonitasandi pöördenuka katse algmomendil ($\tau = 0$) võimalik mõõta, kuna alates happe lisamisest kulgeb inversiooni reaktsioon, esimene mõõtmine toimub mõned minutid hiljem. Pöördenuka α leidmiseks koostatakse graafik $\log(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(\tau)$ (joon. 8). Graafikult



Joonis 8. Graafiliselt α määramine.

leitakse ekstrapoleerimisel log ($\alpha_0 - \alpha_\infty$), millest arvutatakse pöördenuuriga suurus ajamomendil $\zeta = 0$.

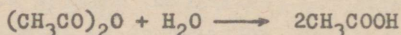
Antud töös võib määrata ka tundmatu happe pH suurust (nn. kineetiline pH määramismeetod). pH määramiseks koostatakse graafik teljestikus - happe pH ja kiiruse konstant k.

Töö nr. 3.

Äädikhappeanhüdriidi hüdroolüüsi kiiruse määramine.

Sissejuhatus.

Äädikhappeanhüdriidi hüdroolüüsi reaktsioon kulgeb järgmise võrrandi kohaselt:

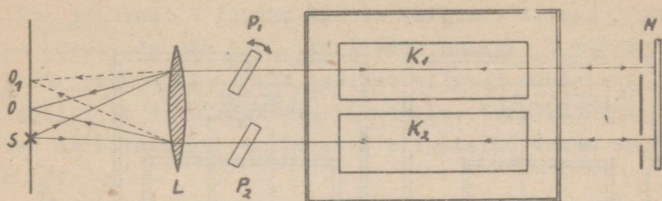


Reaktsioon on bimolekulaarne, kuid esimest järku, sest vee kontsentratsiooni võib lugeda konstantseks. Peale selle on ta autokatalüütiline reaktsioon. Katalüsaatoriks on vesinikioon, mis tekib reaktsiooni käigus.

Aparatuur.

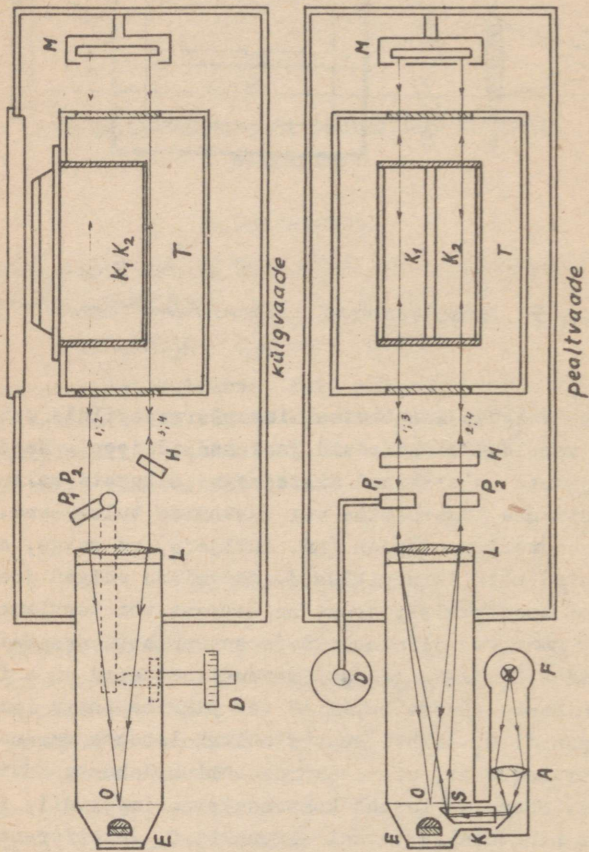
Äädikhappeanhüdriidi hüdroolüüsi kiirust mõõdetakse murdumisnäitaja muutusest. Murdumisnäitaja muutuse määramiseks kasutatakse interferomeetrit. Interferomeetriga määratakse gaaside ja vedelike murdumisnäitajate väga väikesi muutusi (kuni 10^{-8} ühikut raskusteta).

Interferomeetri põhimõtteline ehitus on järgmine (joon.9): Valguskiired, mis tulevad kahe piluga varustatud valgusallikast S, koondatakse läätse L abil kaheks paralleelseks valguskiireks. Mõlemad läbivad lahusega täidetud identseid küvette K_1 ja K_2 ja reflekteeritakse peegli M poolt tagasi, läbivad uuesti küvette ja läätse L, moodustades punktis O interferents-



Joonis 9. Interferomeetri põhimõtteline skeem.

pildi. Valge valguse kasutamisel interferentspildis esineb terve rida vaheldumisi heledaid ja tumedaid jooni. Need interferentsjooned on tekkinud üksteisega lõikuvate valguslainete vastastikuse tugevnemise või kustumise tulemusena. Tsentraalne interferentsjoon (nn. nulljoon) on valge, sest siin koonduvad kõik lainepikkused. Järgmised valged jooned mõlemal pool tsentraalset joont on servast või tervikuna värvilised, muutuvad difuusseiks ja on raskesti eraldatavad. Kui kuvettides K_1 ja K_2 lahuste murdumisnäitajad on erinevad, siis nihkub erineva optilise tee pikkuse tõttu interferentspilt punkti O_1 . Nihke suurus sõltub lahuste murdumisnäitajate erinevusest, mis omakorda sõltub lahuste kontsentratsioonist. Mõõtmine toimub kompensatsioonimeetodil, interferentspilt nihutatakse tagasi algpunkti O . Interferentspildi nihutamiseks muudetakse ühe kiire optilist tee pikkust, valguskiire teel asetseva kompensatorplaadi P_1 pööramisega (plaat P_2 on paigalseisev). Plaadi P_1 pöördnurga suurus võimaldab määrata lahuse murdumisnäitaja erinevust teise lahuse suhtes.



Joonis 10. Interferomeetri ehitus.

Joon. 10 on toodud kasutatava interferomeetri detailsem skeem. Valgusallikast (F) tulev kiirte kimp läbib optilise süsteemi (A ja K) ja kitsa pilu S. Pilus (S) jaguneb kiirte kimp neljaks: kiired 1, 2, 3 ja 4. Kiirte 1 ja 2 käik on analoogiline joonisel 9 toodud kiirte käigule. Kiired 3 ja 4 juhitakse küvettide alt läbi, tekitades punktis O täiesti muutmata interferentspildi, mis asetseb allpool muudetavat interferentspilti ja on võrdluseks viimasele. Temperatuuri konstanttsuse säilitamiseks on küvetid paigutatud veega täidetud nõusse (T).

Mõõtmise teostamine.

Mõõtmise algul kontrollitakse interferomeetri töökorras olekut. Kontrollimiseks valatakse küvettidesse destilleeritud vett ja viiakse mikromeetrikruvi D pööramisega ülemise ja alumise interferentspildi tsentraalsed jooned kohakuti (aparaadi nullseis). Antud juhul peab mikromeetrikruvi lugem olema võrdne nulliga (murdumisnäitajate erinevust ei ole). Seejärel valatakse küvettidesse uuritav ja võrdluslahus (eelnevalt küvette vastava lahusega loputades), määratakse mikromeetrikruvi pööramisega aparadi nullseis ja võetakse vastav lugem skaalalt. Interferentspildi nihkumise suurus leitakse mikromeeterkruvi skaalalt ja ta on võrdeline küvettides olevate lahuste murdumisnäitajate erinevusega. Interferomeeter võimaldab määrata ka lahuste murdumisnäitajat ja kontsentratsiooni eelnevalt koostatud kaliibrimiskõverate järgi. Lahuse valmistamiseks kasutatakse keetmisel äädikhapest valmistatud äädikhappeanhüdriidi. Interferomeetri ühte küveti valatakse umbes 5 ml värskelt valmistatud äädikhappeanhüdriidi lahust kontsentratsiooniga 0,2-0,4 m. Teise küveti valatakse varem valmistatud võrdluslahus. Võrdluslahuseks kasutatakse kaks korda suurema kontsentratsiooniga äädikhappe lahust, kui on uuritava lahuse kontsentratsioon (vastavalt reaktsiooni võrrandile). Kõik need operatsioonid teostatakse võimalikult kiiresti, nii et esimese lugemi võtmine toimuks 2-3 minuti vältel anhüdriidi lahuse valmistamise momendist.

Äädikhappeanhüdrüüdi hüdrolüüsi algmomenti ei ole võimalik täpselt fikseerida anhüdrüüdi suhteliselt aeglase lahustumise tõttu, seepärast võetakse reaktsiooni algmomentiks ($\tau=0$) esimese lugemi aeg. Järgnevalt võetakse rida lugemeid iga 3 minuti järele, hiljem suurendatakse pidevalt lugemi võtmise ajavahemikku kuni 20 minutini (ajavahemikud sõltuvad reaktsiooni kiirusest). Viimane mõõtmine teostatakse siis, kui murdumisnäitaja ajalisel enam ei muutu. Mõõtmisi korratakse uuesti ja kahe katse kiiruse konstantidest arvutatakse aritmeetiline keskmine.

Äädikhappeanhüdrüüdi hüdrolüüsi kiirust võib määrata katalüsaatori vesinikiooni juuresolekul. Selleks valmistatakse uuritav lahus 0,1 n väävelhappe lahuses. Võrdluslahus valmistatakse samuti 0,1 n väävelhappe lahuses.

Mõõtmistulemuste rakendamine.

Mõõtmistulemustest koostatakse tabel.

Katse nr.	temp. °C	$a_0 =$	$a_\infty =$
Mõõtmis-aeg	Ajavahemik reaktsiooni algusest τ	a_τ	$a_\tau - a_\infty$ k

- a - interferomeetri lugem,
- a_0 - lugem reaktsiooni algul,
- a_∞ - " " lõpul,
- a_τ - " antud ajamomendil.

Kiiruse konstant arvutatakse võrrandiga (5)

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a_0}{a_\tau}$$

c_0 on võrdeline $a_0 - a_\infty$
 c " " $a_\tau - a_\infty$

seega:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a_0 - a_\infty}{a_\tau - a_\infty}$$

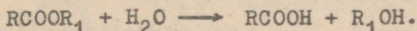
Arvutatakse kiiruse konstantide keskmised väärtused. Joonistatakse graafikud $(a_\tau - a_\infty) = f(\tau)$ ja $\log(a_\tau - a_\infty) = f(\tau)$. Graafikult leitakse poolestusaeg, mida võrreldakse võrrandi (10) abil arvutatud poolestusajaga.

Töö nr. 4.

Estri seebistamisreaktsiooni kiiruse määramine.

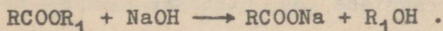
Sissejuhatus.

Estri seebistamisreaktsiooniks nimetatakse üldiselt estri hüdroolüüsi reaktsiooni



Lahjendatud lahuses kulgeb reaktsioon väga aeglaselt kuni lõpuni. Reaktsioon on bimolekulaarne ja esimest järku. Reaktsiooni kiirust tõstab vesinikioon, mis mõjub katalüsaatorina, seega on tegemist autokatalüütilise reaktsiooniga. Reaktsiooni kiiruse määramisel tiitritakse tekkinud hape. Reaktsiooni kiirendamiseks lisatakse juba algul teatud hulk katalüsaatorit näit. HCl.

Estri seebistamine toimub ka leelise toimeel vastavalt:



Reaktsioon on bimolekulaarne ja teist järku. Lahjendatud lahustes kulgeb reaktsioon lõpuni. Estri seebistamise kiirust hüdroksüüliooni toimeel määratakse kahel erineval meetodil: 1) elektrijuhtivuse mõõtmisel ja 2) tiitrimismeetodil.

1. Etüülatsetaadi seebistamisreaktsiooni kiiruse
määramine elektrijuhtivuse mõõtmisest.

Reaktsioon kulgeb järgmiselt:



NaOH ja CH_3COONa on lahuses täielikult dissotseerunud, seega Na-ioonide kontsentratsioon on reaktsiooni kulgemisel konstantne suurus, toimub ainult hüdroksüülionide ekvivalentne asendumine atsetaatioonidega. Kuna hüdroksüüliooni liikuvus on umbes viis korda suurem atsetaatiooni liikuvusest, siis võib kasutada elektrijuhtivuse mõõtmist reaktsiooni kiiruse määramiseks.

Kiiruse konstandi määramiseks kasutatakse võrrandit (8).

$$k = \frac{1}{\tau c_0} \cdot \frac{c_x}{c_0 - c_x}, \text{ kusjuures estri ja leelise kont-}$$

sentratsioonid on võrdsed.

Arvestades hüdroksüüliooni kontsentratsiooni ja lahuse elektrijuhtivuse omavahelist võrdelist sõltuvust, avaldatakse vastavad kontsentratsioonid järgmiselt:

$$c_x = k' (L_0 - L_\tau)$$

k' - võrdelisuse tegur,

$$c_0 = k' (L_0 - L_\infty)$$

L_0 - lahuse elektrijuhtivus ajamomendil $\tau = 0$,

L_τ - lahuse elektrijuhtivus ajamomendil τ ,

L_∞ - lahuse elektrijuhtivus reaktsiooni lõpul.

Asendades kontsentratsiooni väärtused reaktsiooni kiiruse konstandi võrrandisse (8), saadakse kiiruse konstandi võrrand järgmisel kujul:

$$k = \frac{1}{\tau c_0} \frac{L_0 - L_\tau}{L_\tau - L_\infty}.$$

Elektrijuhtivust mõõdetakse vahelduvvoolu Wheatstone sillaga (joon. 11).

Kui reokordi pikkus on 1000 ühikut, siis lahuse elektrijuhtivus

$$L = \frac{1}{R_x} = \frac{1}{R} \frac{a}{1000-a} = \frac{\alpha}{R} ,$$

kus $\alpha = \frac{a}{1000-a} ,$

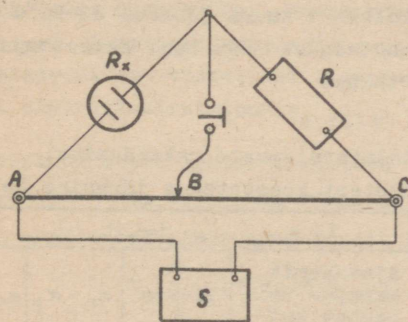
a - reokordi ühe öla pikkus (AB),

$1000-a$ - reokordi teise öla pikkus (BC).

Teostades mõõtmist kogu katse vältel ühe ja sama takistusega R , on kiirusekonstant

$$k = \frac{1}{\zeta c_0} \frac{\alpha_0 - \alpha \zeta}{\alpha \zeta - \alpha_\infty} .$$

Juhtivusnõu konstanti ei määrata eraldi, kuna mõõtmised on suhtelised.



R_x - juhtivusnõu. R - takistuskaas.

T - nullinstrument (telefon).

S - helisagedusgeneraator.

ABC - liikuva kontaktiga takistusraat (reokord).

Joonis 11. Elektri juhtivuse mõõtmise skeem.

Mõõtmise teostamine.

Elektrijuhtivuse mõõtmiseks koostatakse seadeldis vastavalt joonisel 11 toodud skeemi järgi. Eelnevalt platineeritud elektrodidega juhtivusnõusse mõõdetakse 15 ml NaOH lahust. NaOH lahuse kontsentratsioon on võrdne estri kontsentratsiooniga, mille väärtus antakse praktikumi juhendaja poolt. Juhtivusnõu NaOH lahusega ja kolb estri lahusega paigutatakse termostaati. Temperatuuride ühtlustumisel lisatakse juhtivusnõusse pipetiga mõõtes 15 ml estri lahust, segatakse ja määratakse võimalikult kiiresti lahuse takistus. Esimese mõõtmise ajamoment võetakse võrdseks nulliga ($\tau = 0$). Järgmised mõõtmised teostatakse 5, 10, 15, 25, 40, 60, 90, 120 ja 160 minuti järele. Viimane mõõtmine toimub siis, kui reaktsioon on lõpuni kulgenud (vähemalt 48 tunni möödumisel). Selleks tuleb lahus säilitada suletud kolvis. Viimast mõõtmist võib teostada ka pärast lahuse soojendamist vesivannil püstjahutiga varustatud kolvis 1 tunni jooksul 80-90°C juures. Peale soojendamist jahutatakse segu kuni katsetemperatuurini ja teostatakse mõõtmine.

Mõõtmistulemuste rakendamine.

Mõõtmistulemustest koostatakse järgmine tabel:

Katse temp. °C		$\alpha_0 = \dots$	$\alpha_\infty = \dots$				
Mõõtmiste arv	Mõõtmise aeg	Ajavahemik arvates esimesest katsest τ	a	α	$\alpha_0 - \alpha_\tau$	$\alpha_\tau - \alpha_\infty$	k

Arvutatakse kiiruse konstandi väärtuste aritmeetiline keskmine ja joonestatakse graafikud ($\alpha_\tau - \alpha_\infty$) = $f(\tau)$ ja $\frac{1}{\alpha_\tau - \alpha_\infty} = f(\tau)$. Pooletusae määratakse graafikult ja arvutatakse võrrandiga (11).

2. Etüülatsetaadi seebistamisreaktsiooni kiiruse määramine tiitrimismeetodil.

Reaktsiooni kiiruse konstant arvutatakse teist järku reaktsiooni võrrandist (7):

$$k = \frac{1}{\tau(c_{O, \text{hüdr.}} - c_{O, \text{ester}})} \ln \frac{c_{O, \text{ester}}(c_{O, \text{hüdr.}} - c_x)}{c_{O, \text{hüdr.}}(c_{O, \text{ester}} - c_x)}$$

$c_{O, \text{hüdr.}}$ - leelise alkoksentratsioon,

$c_{O, \text{ester}}$ - estri " "

c_x - reageerinud estri kontsentratsioon ajamomendil τ
(praktiliselt võrdub tekkinud soola kontsentratsiooniga),

$c_{O, \text{hüdr.}} - c_x$ - leelise kontsentratsioon ajamomendil τ ,

$c_{O, \text{ester}} - c_x$ - estri kontsentratsioon ajamomendil τ .

Reaktsiooni käigus väheneb hüdroksüülionide kontsentratsioon pidevalt, seega mõõdetakse reaktsiooni kiirust hüdroksüülionide kontsentratsiooni määramisega tiitrimisel antud ajamomendil.

Reaktsiooni võrrandi järgi kulub ühe mooli estri seebistamiseks üks mool hüdroksüüdi, seega võib estri kontsentratsioonid kiiruse konstandi võrrandis asendada hüdroksüüdi kontsentratsioonidega vastavatel ajamomentidel.

Estri alkoksentratsioon $c_{O, \text{ester}} = c_{O, \text{hüdr.}} - c_{\infty, \text{hüdr.}}$,

reageerinud estri kontsentratsioon

ajamomendil τ $c_x = c_{O, \text{hüdr.}} - c_{\tau, \text{hüdr.}}$,

estri kontsentratsioon ajamomendil τ

$$c_{O, \text{ester}} - c_x = c_{\tau, \text{hüdr.}} - c_{\infty, \text{hüdr.}}$$

Peale asendamist on kiiruse konstandi võrrand järgmine:

$$k = \frac{2,303}{\tau c_{\infty, \text{hüdr.}}} \log \frac{c_{\text{hüdr.}}(c_{O, \text{hüdr.}} - c_{\infty, \text{hüdr.}})}{c_{O, \text{hüdr.}}(c_{\tau, \text{hüdr.}} - c_{\infty, \text{hüdr.}})}$$

Kuna soolhappe ja naatriumhüdroksüüdi molekulkaalud on võrdsed ekvivalentkaaludega, siis võib hüdroksüüdi kontsentratsiooni asendaja tiitrimiseks kulunud soolhappe ruumalaga järgmisest seosest:

$$c_{\text{HCl}} \cdot n = c_{\text{NaOH}} \cdot v \quad c_{\text{NaOH}} = \frac{c_{\text{HCl}}}{v} \cdot n$$

v - võetud proovi ruumala,
 n - tiitrimiseks kulunud soolhappe ruumala ml
 (milliliitrite arv).

Kiiruse konstandi võrrand on peale asendust järgmine:

$$k = \frac{2,303}{\tau \frac{C_{HCl}}{V} n_{\infty}} \log \frac{n_{\tau}(n_{\infty} - n_{\infty})}{n_{\infty}(n_{\tau} - n_{\infty})},$$

n_0 - soolhappe milliliitrite arv algmomendil $\tau=0$,
 n_{τ} - " " " ajamomendil τ ,
 n_{∞} - " " " reaktsiooni lõpul.

Mõõtmise teostamine.

Lahuste valmistamiseks kasutatakse süsihappegaasi vaba destilleeritud vett. Selleks keedetakse destilleeritud vett ja säilitatakse naatronlubja toruga varustatud kolvis. Töö edaspidises käigus tuleb lahuseid kaitsta õhuga kokkupuutumise eest. Ühte 500 ml mahuga kolbi valatakse 200 ml 0,15 n etüülatsetaadi lahust, teise samasugusesse kolbi 200 ml 0,25n naatriumhüdrosüüdi lahust, suletakse korkidega ja paigutatakse termostaati. Temperatuuride ühtlustumisel (20 minuti vältel) valatakse leelise lahus kiiresti estri lahusesse, sealjuures energiliselt loksutades. Reaktsiooni algusajaks ($\tau = 0$) loetakse kokkuvalamise alguse- ja lõpuaja aritmeetilist keskmist. Kohe peale lahuste segunemist võetakse 50 ml pipetiga proov. Võetud proov valatakse reaktsiooni pidurdamiseks 50 ml keedetud ja jahutatud (3-5°C) destilleeritud vette. Järgmised proovid võetakse 8, 15, 25, 40, 60, 90 ja 120 minuti möödudes, arvates reaktsiooni algusest. Proovid tiitritakse 0,2 n soolhappe lahusega proovi võtmise vaheaegadel. Indikaatoriks kasutatakse fenoolftaleiini.

Viimane tiitrimine teostatakse 48 tunni möödumisel, siis on reaktsioon juba praktiliselt lõppenud. Reaktsiooni võib kiirendada nii, nagu seda teostatakse eelmise töö juures.

Tiitrimise teostamisel ja kiiruse konstandi arvutamisel tuleb arvestada, et leelise kontsentratsioon lahuste kokkuvalamisel vähenes.

Mõõtmistulemuste rakendamine

Vaatlusandmetest koostatakse järgmine tabel.

Katse temp. °C		$n_0 =$	$n_\infty =$		
Proovi võt- mise aeg	Ajavahemik reaktsiooni algusest τ	Proovi tiitrimi- seks kulu- nud HCl hulk ml n_τ	$n_0 - n_\tau$	$n_\tau - n_\infty$	k

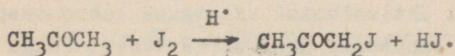
Arvutatakse keskmine kiiruse konstandi väärtus ja koostatakse graafik $\frac{1}{n_\tau - n_\infty} = f(\tau)$ ja $(n_\tau - n_\infty) = f(\tau)$. Graafikult määratakse poolestusaeg \tilde{t}_p ja võrreldakse võrrandist (11) arvutatud poolestusajaga.

Töö nr. 5.

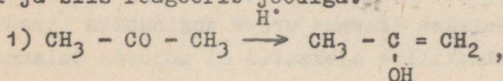
Atsetooni jodeerimisreaktsiooni kiiruse määramine.

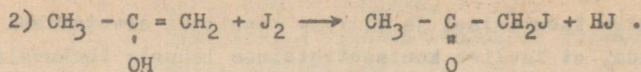
Sissejuhatus.

Atsetooni jodeerimisreaktsioon kulgeb nii happelises kui ka leelises keskkonnas. Reaktsiooni mehhanism on mõlemal juhul erinev. Järgnevalt uuritakse reaktsiooni happelises keskkonnas:



Reaktsioon on autokatalüütiline (H^+ on katalüsaatoriks), mis võib kulgeda kahes astmes: algul läheb atsetoon üle enoolvormi ja siis reageerib joodiga.





Esimene reaktsioon kulgeb aeglaselt, teine aga silmapilkselt ja laneb lõpuni. Sellest tingituna määrab atsetooni jodeerimise kiiruse esimese reaktsiooni kiirus (atsetooni enoliseerimisreaktsiooni kiirus). See reaktsioon on teist järku ja ta kiirus sõltub vesinikioonide ja atsetooni kontsentratsioonist.

Vastavalt teist järku reaktsiooni kiiruse konstandi võrrandile (7) arvutatakse kiiruse konstant:

$$k = \frac{2,303}{\mathcal{L}(c_{\text{O,ats.}} - c_{\text{O,H}^{\bullet}})} \log \frac{c_{\text{O,ats.}} (c_{\text{O,H}^{\bullet}} + c_x)}{c_{\text{O,H}^{\bullet}} (c_{\text{O,ats.}} - c_x)}.$$

c_x on reageerinud atsetooni hulk (antud ajamomendil \mathcal{L}), mida arvutatakse joodihulga vähenemisest reaktsiooni kulgemisel.

Mõõtmise teostamine.

250 ml mahuga mõõtkolbi mõõdetakse 25 ml 0,1n J_2 lahust 4% KJ lahuses, lisatakse 25 ml 1n HCl ja vett. Mõõtkolvis jäetakse vaba ruumi allapoole kriipsu umbes 25 ml. Mõõtkolb paigutatakse termostaati. Atsetoon kaalutakse korgiga varustatud koonilises kolvis, kuhu eelnevalt on valatud 10-15 ml destilleeritud vett. Atsetooni hulk võetakse umbes 1,5 g (erikaal 0,792) ja arvutatakse kaalutiste vahest täpsusega 0,1 mg. Atsetooni vesilahus paigutatakse termostaati ja peale temperatuuri ühtlustumist valatakse lahus eespool mainitud mõõtkolbi, loputades paar korda vähese hulga destilleeritud veega. Loputusvesi valatakse samuti mõõtkolbi. Mõõtkolb täidetakse destilleeritud veega kuni kriipsuni ja loksutatakse. Seda momenti loetakse reaktsiooni algmomendiks ($\mathcal{L} = 0$) ja kohe võetakse esimene proov analüüsiks (proovi hulk 25 ml). Mõneminutiline ajakaotus ei mõjуста tulemusi,

kuna algul on reaktsiooni kiirus väga väike.

Järgmised proovid võetakse 30, 60, 90, 120, 150 ja 180 minuti möödumisel, arvates esimese proovi võtmisest. Võetud proov valatakse kolbi, kuhu lisatakse 25 ml 0,1n NaHCO₃ lahust ja määratakse joodi kontsentratsioon 0,01n Na₂S₂O₃ lahusega tiitrimisel tärglise juuresolekul. Joodi hulga vähenemine on ekvivalentne reageerinud atsetooni hulga, seega

$$c_x = \frac{n_0 - n}{25} \cdot \frac{N}{2}$$

- n_0 - tiosulfaadi ml arv esimese proovi tiitrimisel ($\tau = 0$),
 n - tiosulfaadi ml arv ajamomendil τ võetud proovi tiitrimisel,
 N - tiosulfaadi normaalsus.

Mõõtmistulemuste rakendamine.

Saadud andmetest koostatakse tabel.

Katse teostamise temperatuur		^o C	$n_0 =$
Proovi nr.	Aeg alates katse algusest τ	Na ₂ S ₂ O ₃ ml arv n_τ	c_x
			k

Arvutatakse kiiruse konstandi aritmeetiline keskmine ja joonistatakse graafikud

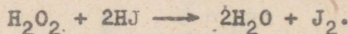
$$(c_{0,ats.} - c_x) = f(\tau) \text{ ja } \frac{1}{c_{0,ats.} - c_x} = f(\tau).$$

Graafikult määratakse poolestusaeg.

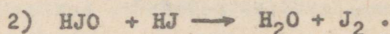
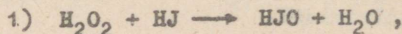
Reaktsiooni kiiruse konstandi määramine joodlooni oksüdeerimisel vesinikülhapendiga.

Sissejuhatus.

Reaktsioon kulgeb järgmise võrrandi järgi:



Antud reaktsioon on trimolekulaarne ja teist järku. Reaktsiooni molekulaarsuse ja järgu mittevastavus on tingitud sellest, et antud reaktsioon kulgeb kahe bimolekulaarse reaktsiooni kaudu:



Esimese reaktsiooni kiirus on väike, teine aga kulgeb väga kiiresti. Üldise reaktsiooni kiiruse määrab kõige aeglasem reaktsioon.

Esimene reaktsioon on bimolekulaarne ja teist järku, kiiruse konstant määratakse võrrandi (7) järgi.

Reaktsiooni kulgedes lisatakse lahusesse pidevalt tiosulfaati, mistõttu tekkinud vaba jood taandatakse joodiooniks:



See reaktsioon kulgeb hetkeliselt, mistõttu reaktsiooni vältel joodlooni kontsentratsioon ei muutu ja reaktsiooni kiirus sõltub ainult vesinikülhapendi kontsentratsioonist. Tegemist on pseudomolekulaarse reaktsiooniga, mille kiiruse konstant arvutatakse esimest järku reaktsiooni kiiruse võrrandist (5)

$$k = \frac{2,303}{t} \log \frac{c_{\text{O}_2, \text{A}}}{c_{\text{A}}}.$$

Mõistmise teostamine.

Mõõtmise teostamine.

200 ml mahuga kolbi mõõdetakse 100 ml 0,4% KJ või NaJ ja 5 ml 2n H_2SO_4 lahust. Kolb asetatakse termostaati, milleks kasutatakse suuremat veeanumat. Termostaadi temperatuuriks valitakse toatemperatuur. Termostaati paigutatakse veel katseklaas, milles on umbes 15 ml 0,05n H_2O_2 lahust. Peale temperatuuri ühtlustamist (15 kuni 20 min) lisatakse kolbi pipetiga 1 ml 0,05n $Na_2S_2O_3$, 5 tilka 0,5% tärklise lahust ja termostaadis olevast katseklaasist 10 ml 0,05n H_2O_2 lahust.

Kolvis olevat lahust segatakse klaaspulgaga ja sinise värvuse tekkemomendil (vaba J_2 eraldumine) käivitatakse sekundimõõtja. Seda momenti loetakse reaktsiooni alguseks ($\bar{c} = 0$). Samal ajal lisatakse kiiresti 1 ml juba varem pipetiti valmisvõetud 0,05n $Na_2S_2O_3$ lahust ja segatakse kolvi sisu sinise värvuse kadumiseni. Sinise värvuse uuesti tekkimisel lisatakse 1 ml 0,05n $Na_2S_2O_3$ lahust. Sellist operatsiooni korratakse 6-7 korda. Igakordsel sinise värvuse tekkimisel märgitakse aeg. Tuleb tähele panna seda, et sinine värvus lahuses eksisteeriks võimalikult lühikese aja vältel. Vastasel korral ei saa reaktsiooni kiirust määrata esimest järku reaktsiooni võrrandiga, sest vaba joodi esinemisel (sinine värvus) ei ole joodioonide kontsentratsioon konstantne. Peale viimast Na-tiosulfaadi lahuse lisamist tilgutatakse kolbi mõni tilk 1n ammooniummolübdaadi lahust (katalüsaator) ja tiitritakse eraldunud jood 0,05n $Na_2S_2O_3$ lahusega kuni sinise värvuse kadumiseni. Tiitrimise tulemustest ja katse vältel lisatud $Na_2S_2O_3$ lahuse hulgast arvutatakse kogu $Na_2S_2O_3$ lahuse hulk milliliitrites (n), mis on ekvivalentne katseks võetud 10 ml 0,05n H_2O_2 lahusega.

Mõõtmistulemuste rakendamine.

Ajavahemikud \bar{c}_1, \bar{c}_2 jne. arvutatakse esimese sinise värvuse ilmumisest ($\bar{c} = 0$). Esimese sinise värvuse ilmumisel

lisati 1 ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ lahust. Seega oli lähtemomendil ($\zeta = 0$) H_2O_2 hulk $n-1$ ml. Edasi lisati igakord värvuse uuesti ilmumisel 1 ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ lahust. Ajamomendil ζ on H_2O_2 hulk $n-1-x$, ajamomendil ζ aga $n-1-2$ jne. Tähistades ajamomendil ζ reageerinud H_2O_2 hulga x -ga, mis on ekvivalentne $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ juurdelisatud ml arvuga alates lähtemomendist ($\zeta = 0$), on H_2O_2 hulk antud ajamomendil $n-1-x$. Kuna aine hulk on võrdeline ta kontsentratsiooniga, siis arvutatakse reaktsiooni kiiruse konstant:

$$k = \frac{2,303}{\zeta} \log \frac{n-1}{n-1-x}$$

Mõõtmistulemustest koostatakse järgmine tabel:

Katse teostamise temperatuur $^{\circ}\text{C}$, $n-1=$			
Värvuse ilmumise aeg	Ajavahemik arvates lähtemomendist ζ	$n-1-x$	k

Arvutatakse kiiruse konstandi väärtustest aritmeetiline keskmine.

Analoogiline katse teostatakse $5-10^{\circ}\text{C}$ madalamal toatemperatuurist ja arvutatakse temperatuurikoefitsient

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = \frac{k_{t_1} \cdot 10}{k_{t_2} \cdot \Delta t}$$

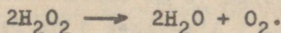
Koostatakse graafikud: 1) $(n-1-x) = f(\zeta)$,
2) $\log(n-1-x) = f(\zeta)$.

Poolestusaeg arvutatakse võrrandist (10) ja määratakse graafikult.

Vesinikülihapendi lagunemisreaktsiooni
kiiruse määramine.

Sissejuhatus.

Vesinikülihapendi lagunemine toimub järgmise reaktsiooni järgi:



Reaktsioon on monomolekulaarne ja esimest järku. Katalüütiliselt mõjub Fe^{+++} . Reaktsiooni kiiruse konstant arvutatakse võrrandiga (5):

$$k = \frac{2,303}{\tau} \log \frac{c_{\text{O}_2, A}}{c_A}.$$

Mõõtmise teostamine.

200 ml mahuga kolbi mõõdetakse 100 ml 1% H_2O_2 lahust ja paigutatakse termostaati. Termostaati asetatakse ka katseklaas 0,1 m $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$ lahusega. Teise 200 ml mahuga kolbi mõõdetakse 100 ml 10% H_2SO_4 ja 0,3% MnSO_4 lahust ja paigutatakse jahutussegusse (jääh ja NaCl).

Reageeriva aine (H_2O_2) kontsentratsioon ($c_{\text{O}_2, A}$) lähtemendil ($\tau = 0$) ja reaktsiooni vältel (c_A) määratakse tiitrimisel KMnO_4 lahusega. H_2O_2 algkontsentratsiooni määramiseks mõõdetakse kolbi pipetiga 10 ml 1% H_2O_2 lahust ja 10 ml jahutatud H_2SO_4 ja MnSO_4 lahust, segu tiitritakse 0,1n KMnO_4 lahusega kuni nõrga roosa värvuse tekkimiseni. Tiitrimist teostatakse kaks korda, tulemustest võetakse keskmine väärtus. Tiitrimisel kulunud KMnO_4 ml arv on ekvivalentne 10 ml 1% H_2O_2 lahusega ja kuna lahuse ruumala on võrdeline ta kontsentratsiooniga, siis arvutatakse reaktsiooni kiiruse konstant lähtudes võrrandist (5):

$$k = \frac{2,303}{\tau} \log \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\tau}}.$$

n_0 - lähtelahuse (H_2O_2) tiitrimisel kulunud $KMnO_4$ lahuse ml arv (ajamomendil $\tau = 0$),

n_τ - antud ajamomendil τ tiitrimiseks kulunud $KMnO_4$ lahuse ml arv.

Peale temperatuuride ühtlustumist teostatakse reaktsiooni kiiruse määramine. Selleks võetakse 5 100 ml mahuga kolbi, mis nummerdatakse ja paigutatakse termostaati. Igasse kolbi mõõdetakse pipetiga 10 ml varem termostaadis hoitud H_2O_2 lahust. Kolbi nr. 1 lisatakse 1 ml $Fe(NH_4)(SO_4)_2$ lahust ja segatakse hästi. Vastav aeg märgitakse pipetist $Fe(NH_4)(SO_4)_2$ lahuse lisamise momendil. Järgnevalt lisatakse ka teistesse kolbidesse maarjaselahus, kusjuures vastav aeg märgitakse analoogiliselt kolviga nr.1. Kolvis nr. 1 lastakse reaktsioonil kulgeda 20 minutit, kolvis nr. 2 - 30 min., järgmistes kolbides vastavalt 40, 60 ja 80 minutit.

Täpselt ettenähtud ajal võetakse kolb termostaadist ja lisatakse kiiresti 10 ml jahutatud H_2SO_4 ja $MnSO_4$ lahuste segu. Tiitritakse 0,1n $KMnO_4$ lahusega võimalikult kiiresti.

Mõõtmistulemuste rakendamine.

Saadud andmetest koostatakse tabel.

Katse teostamise temperatuur $^{\circ}C$, $n_0 =$					
Kolvi nr.	Aeg maarjase lisamisel	Ajavahemik τ	n_τ	$\log \frac{n_0}{n_\tau}$	k

Arvutatakse kiiruse konstandi väärtustest aritmeetiline keskmine. Koostatakse graafikud $n_\tau = f(\tau)$,

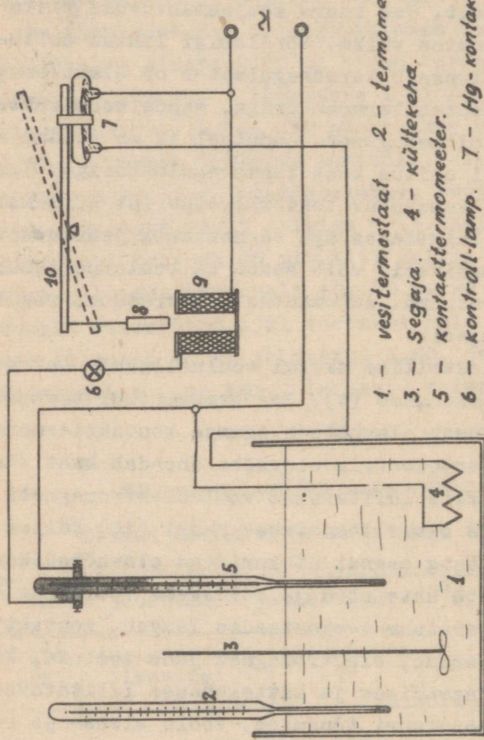
$$\log n_\tau = f(\tau).$$

Poolestusaeg määratakse graafikult ja arvutatakse võrrandiga (10). Antud töös võib määrata ka reaktsiooni kiirust sõltuvalt katalüsaatori kontsentratsioonist.

Termostaadi ehitus.

Füüsikalises keemias teostatakse palju töid (eriti reaktsiooni-kineetika ja elektrokeemia alal) konstantsel temperatuuril. Küllaldase püsivusega temperatuur saavutatakse vesitermostaadis, kus temperatuuri konstantsust reguleeritakse automaatselt. Vee suure soojusmahtuvuse tõttu on temperatuuri kõikumine väike. Võrdlemisi lihtsa ehitusega ja küllaldase stabiilsusega termoregulaator on elektromagneetiline rele koos kontaktermomeetriga. Nende konstruktsioonid võivad olla väga mitmesugused. Joonisel 12 on toodud skemaatiline termostaadi ehitus koos termoregulaatoriga. Kirjeldatud termostaat on kasutatav toatemperatuurist kõrgematel temperatuuridel. Paigutades aga termostaati jahutusspiraali, milles voolab kraanivesi, võib saada ka toatemperatuurist madalamaid temperatuure. Automaatne temperatuuri reguleerimine toimub järgmiselt:

Ühendades elektrilise skeemi vooluallikaga (elektrivõrk), lülitub vool küttekehasse (4). Vee temperatuur termostaadis tõuseb, samuti tõuseb elavhõbeda sammaskontaktermomeetris (5). Kui kontaktermomeetris elavhõbe ühendab kaht sissejoodetud Pt-traati, siis lülitatakse vool elektromagneti mähisesse (9) ja selle sisse tõmmatakse kang (10) küljes olev raudsüdamik (8). Kang asendi nihkumisega elavhõbedakontaktis (7) valgub elavhõbe ühte otsa ja küttekeha vooluring katkestatakse. Vee temperatuur termostaadis langeb, kontaktermomeetris katkeb ühendus, elektromagnet jääb vooluta, kang (10) liigub endisesse asendisse ja küttekehasse lülitatakse vool. Algab uuesti temperatuuri tõusmine. Voolu sisse- ja väljalülitamine toimub automaatselt teatud ajavahemiku järele. Selle tulemusena säilib termostaadi temperatuur konstantsena. Tavaliselt sellises termostaadis on temperatuuri kõikumine $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Temperatuuri, mille juures termostaat töötab, saab valida olenevalt kontaktermomeetri konstruktsioonist kas kontaktide nihutamise või elavhõbeda hulga muutmise analoogiliselt Beckmanni termomeetriga.



- 1 - vesitermostaat. 2 - termomeeter
- 3 - Segaja. 4 - küllekeha.
- 5 - kontakttermomeeter.
- 6 - kontroll-lamp. 7 - Hg-kontakt.
- 8 - raudsüdamik. 9 - elektromagnet.
- 10 - liikuv kang.

Joonis 12. Automaatise termoreguleerimisega vesitermostaadi skeem.

Kirjandus.

"Zeitschrift für Physikalische Chemie", 1923, nr. 103,
lk. 337.

"Zeitschrift für Physikalische Chemie", 1926, nr. 122,
lk. 405.

Барон Н.Н., Волова Е.Д., Егоров И.М., Квят Э.И.,
Мищенко К.П., Пономарева А.М., Равдель А.А., Семенов Т.И.,
Практические работы по физической химии,
Госхимиздат 1957.

Воробьев Н.К., Гольцшмидт В.А., Карапетьянц М.Н.,
Практикум по физической химии, Госхимиздат 1952.

Киреев В.А., Курс физической химии, Москва, 1956.

Маршев П.М., Руководство к практическим занятиям по
физической и коллоидной химии, Медгиз 1954.

Митрофанов П.П., Практикум по физической и коллоидной
химии, Медгиз 1950.

S i s u k o r d.

	lk.
I. TEOREETILINE OSA	4
1. Reaktsiooni kiirus	4
2. Reaktsioonide kineetiline klassifikatsioon	6
3. Temperatuuri mõju reaktsiooni kiirusele	11
4. Katalüsaatori mõju reaktsiooni kiirusele	14
5. Reaktsiooni kiiruse mõõtmismeetodid	15
II. EKSPERIMENTAALNE OSA	
Töö nr. 1. Glükoosi mutarotatsiooni kiiruse	16
määramine	16
Töö nr. 2. Sahharoosi inversiooni kiiruse	
määramine	22
Töö nr. 3. Äädikhappeanhüdrüüdi hüdrolüüsi	
kiiruse määramine	24
Töö nr. 4. Estri seebistamisreaktsiooni kii-	
ruse määramine	29
Töö nr. 5. Atsetooni jodeerimisreaktsiooni	
kiiruse määramine	35
Töö nr. 6. Vesinikülihapendiga joodiooni ok-	
südeerimisreaktsiooni kiiruse mää-	
ramine	38
Töö nr. 7. Vesinikülihapendi lagunemisreakt-	
siooni kiiruse määramine	41
Termostaadi ehitus	43
Kirjandus	45

RBL. 0.90

~~_____~~
A-23237_I

TÜ RAAMATUKOGU



1 0300 00329094 9