

# КІНЕТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Методи, основані на вимірюванні швидкості реакції та використанні її величини для визначення концентрації.

Методи використовуються

для визначення відносно великих концентрації

за звичайними реакціями

для визначення дуже малих концентрації

каталітичні реакції

***Хімічна кінетика*** — наука про швидкість і механізми хімічних перетворень, а також чинники, які на них впливають.

**Швидкість хімічної реакції** — зміна концентрації реагуючої речовини за одиницю часу.

Швидкість хімічної реакції залежить від:

- *природи реагуючих речовин*
- *концентрації реагуючих речовин*
- *зовнішніх умов (температури, тиску)*
- наявності **каталізаторів**

**Середня** швидкість:

$$v_{\text{сер}} = \pm \frac{C_0 - C}{\tau}$$

***Істинна швидкість*** реакції — це нескінченно мала зміна концентрації, що відбувається за нескінченно малий проміжок часу:

$$\mathcal{J} = -\frac{dC}{d\tau}$$

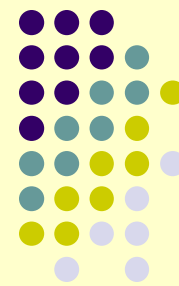
або

$$\mathcal{J} = \frac{dC}{d\tau}$$

*вимірюють за реагентом*

*вимірюють за продуктом реакції*

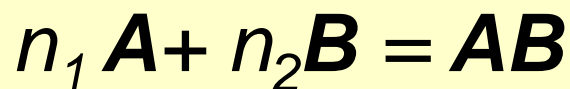
# ОСНОВНИЙ ПОСТУЛАТ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ



## - закон діючих мас (ЗДМ)

*швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, взятих в степенях, що дорівнюють їхнім коефіцієнтам в рівнянні реакції.*

*для реакції:*



*швидкість*

$$\mathcal{V} = k \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2}$$

***k** - константа швидкості реакції.*

# Константа швидкості

залежить від:

- природи реагентів,
- температури,
- каталізатора

не залежить від

концентрацій

**K** - називають *питомою швидкістю*.

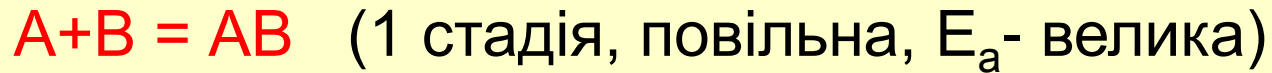
**Каталізатори**-речовини, що прискорюють хімічний процес

Навіть незначна кількість каталізатора приводить до того, що зростає швидкість хімічних реакцій. Завдяки цьому можна не тільки відкрити присутність каталізатора, але й визначити його кількість.

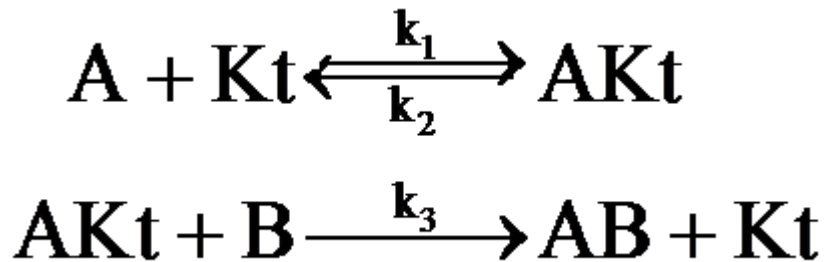
# Гомогенний каталіз

(каталізатор та реагент утворюють одну фазу)

Механізм пояснюється теорією проміжних сполук.  
Наприклад реакція:



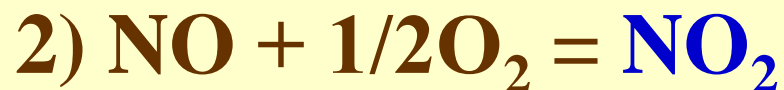
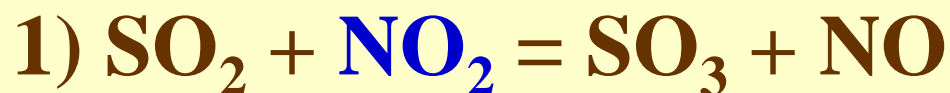
При додаванні каталізатора ( 2 стадії,  $E_a$ - нижче на проміжних стадіях)





всі речовини - газоподібні

катализатор –  $\text{NO}_2$



•Кислотно-основний каталіз  
•Ферментативний каталіз



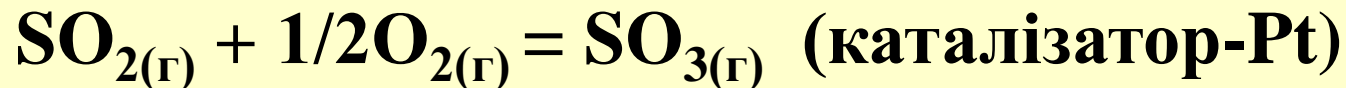
Самостійне опрацювання



# Гетерогенний каталіз

Речовини та каталізатор – в різних агрегатних станах

Наприклад,



- Ефективність гетерогенних каталізаторів більше, ніж гомогенних
- Швидкість реакцій залежить

у гомогенному  
каталізі



від концентрації  
каталізатору

у гетерогенному  
каталізі

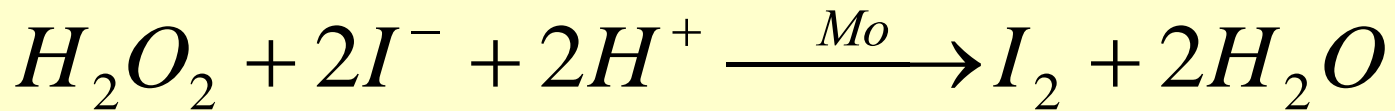


від площі його  
поверхні

# Загальні теоретичні положення кінетичних методів

1. В основі визначення концентрації речовини - **вимірювання швидкості певної реакції**.
2. Реакція, швидкість якої визначають за допомогою дослідної речовини - **індикаторна реакція**

Наприклад, при визначенні молібдену, індикторна реакція:



3. Речовини, за зміною концентрації яких, дослідним шляхом визначають швидкість реакції - **індикаторні речовини**.

Вимоги до індикаторної речовини:

- а) реакції повинна перебігати за 10-15 хвилин;
- б) концентрація індикаторної речовини повинна визначатися швидким та зручним способом;
- в) концентрація дослідної речовини за час проведення досліду не повинна змінюватись.

#### 4. Чутливість каталітичних реакцій може бути обмежена впливом некаталітичних реакцій.

Так, наприклад, одночасно з каталітичною реакцією окиснення йодид-іонів пероксидом водню в присутності іонів  $\text{Fe}^{2+}$  перебігає така ж реакція але некаталітична.

Кількість  $\text{I}_2$ , що утворилася, в результаті *каталітичної* та *некаталітичної* - сумарна. Швидкість реакції, що спостерігається, є сума швидкостей каталітичної та некаталітичної реакції:

$$v_{\text{хім.р.}} = v_{\text{кат}} + v_{\text{некат}}$$

$$v_{\text{кат}} = v_{\text{хім.р.}} - v_{\text{некат}}$$

Некаталітичні реакції називають фоновими реакціями.

5. Відтворені результати при використанні каталітичних реакцій тільки при постійній температурі!.  $T = \text{const}$

# Методи визначення швидкості хімічної реакції

1. Хімічні методи аналізу застосовують для вивчення повільних реакцій.

*Способи уповільнення швидкої реакції:*

- Різде охолодження реакційної суміші. (швидко змішують суміш з сильно охолодженим розчинником.)
- Додавання інгібітору, що утворює міцну сполуку з каталізатором.
- Додавання речовин, що миттєво зв'язують одну з реагуючих речовин.
- Різка зміна рН розчину (додавання кислоти або основи).

*Перевага хімічних методів аналізу* – можливість безпосереднього вимірювання абсолютних концентрацій реагуючих речовин або продуктів реакції.

*Недолік* - неможливість безперервного вимірювання та велика тривалість визначення

2. Фізико-хімічні методи аналізу вимірюється зміна будь-якого фізичного показника системи у часі

Більшість фізичних властивостей в розчинах пов'язані лінійною залежністю з їх концентрацією:

$$P = k_x \cdot C$$

*P* – кількісна характеристика розчинів;

*C* – концентрація продукту реакції;

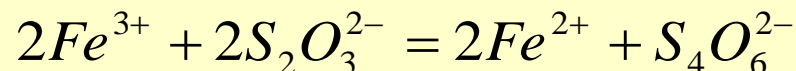
*k<sub>x</sub>* – коефіцієнт пропорційності.

оптичні методи - фотоколориметрія, спектрофотометрія, поляриметрія, турбідиметрія

електрохімічні методи – вольтамперометрія, потенціометрія

Наприклад:

потенціометричне титрування тіосульфат-іонів іонами феруму, яка каталізується солями купруму:



# Методи кількісного кінетичного аналізу

## Умови:

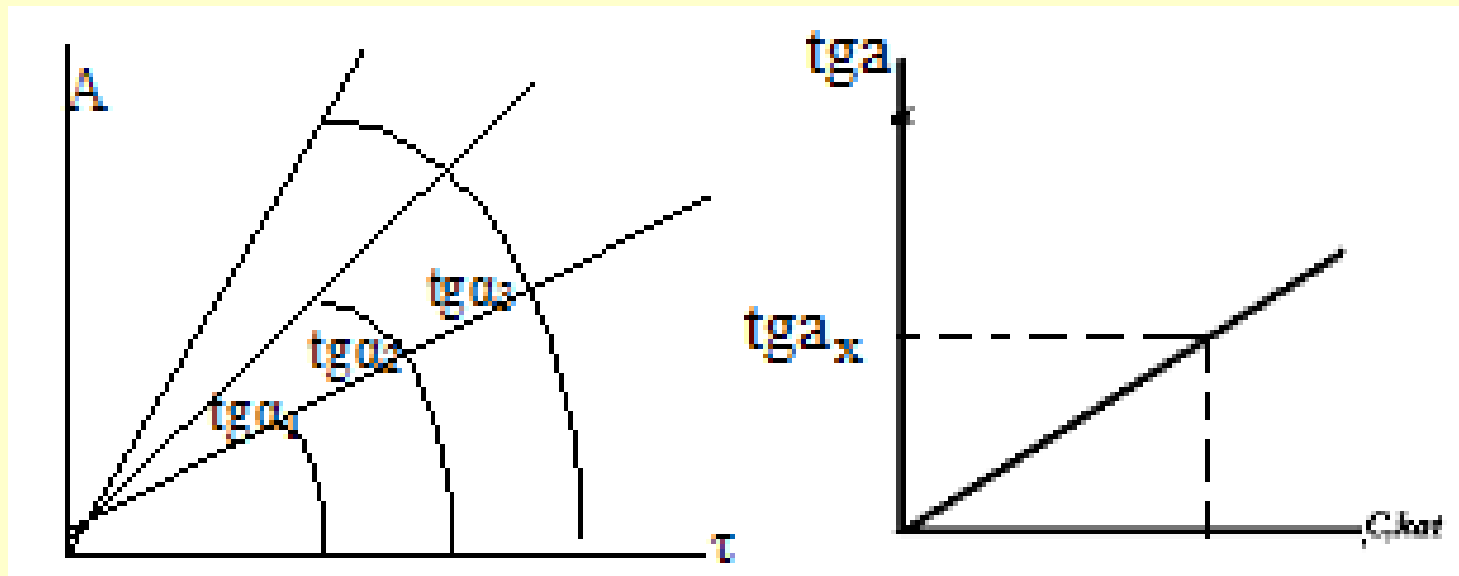
1. Для визначення вмісту дослідної речовини в розчині необхідно вимірювати швидкість індикаторної реакції.
2. Концентрація одного з учасників реакції повинна помітно змінюватись, а інших учасників змінюватись незначно. Тому концентрації всіх речовин, що беруть участь в реакції повинні значно перевищувати концентрацію індикаторної речовини
3. Концентрація досліджуваної речовини в процесі вимірювання також повинна залишатися практично постійною.

# Метод тангенсів

**Сутність:** вимірюють швидкість реакції, як правило, за зростанням концентрації одного з продуктів та будують графік в координатах: час – концентрація.

Тангенс кута нахилу графіків залежить від концентрації каталізатору.

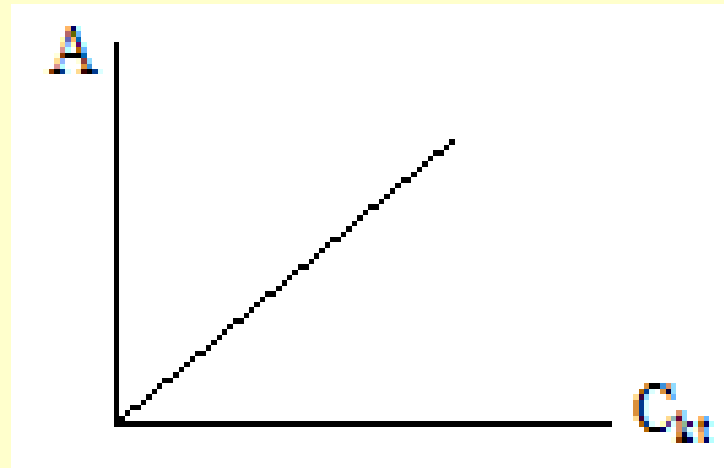
За серією стандартних розчинів будують градувальний графік  $\text{tg } \alpha$  - концентрація каталізатора  $C$ .



# Метод фіксованого часу

**Сутність:** реакцію проводять в певний інтервал часу, що контролюється. Наприкінці цього часу вимірюють аналітичний сигнал.

Готують серію стандартних розчинів каталізатору, змішують компоненти реакції й відразу вмикають секундомір; через обраний інтервал часу вимірюють аналітичний сигнал відносно розчину, що містить всі компоненти, крім каталізатора. За результатами вимірювання будують графік залежності аналітичного сигналу від концентрації каталізатора



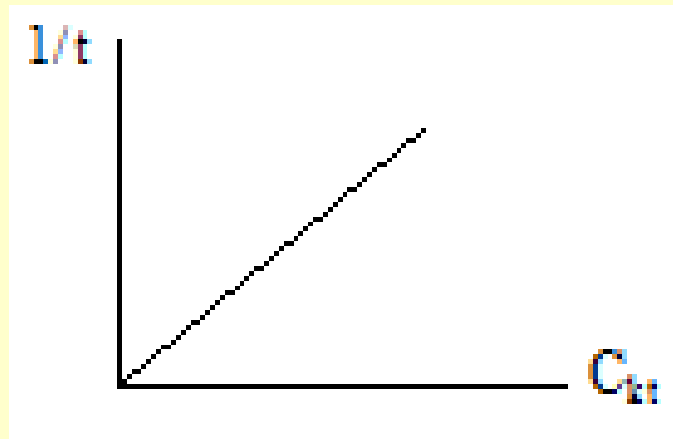
**Недолік:** важко передчасно встановити інтервал часу, протягом якого чутливо змінюється аналітичний сигнал



## Метод фіксованої концентрації

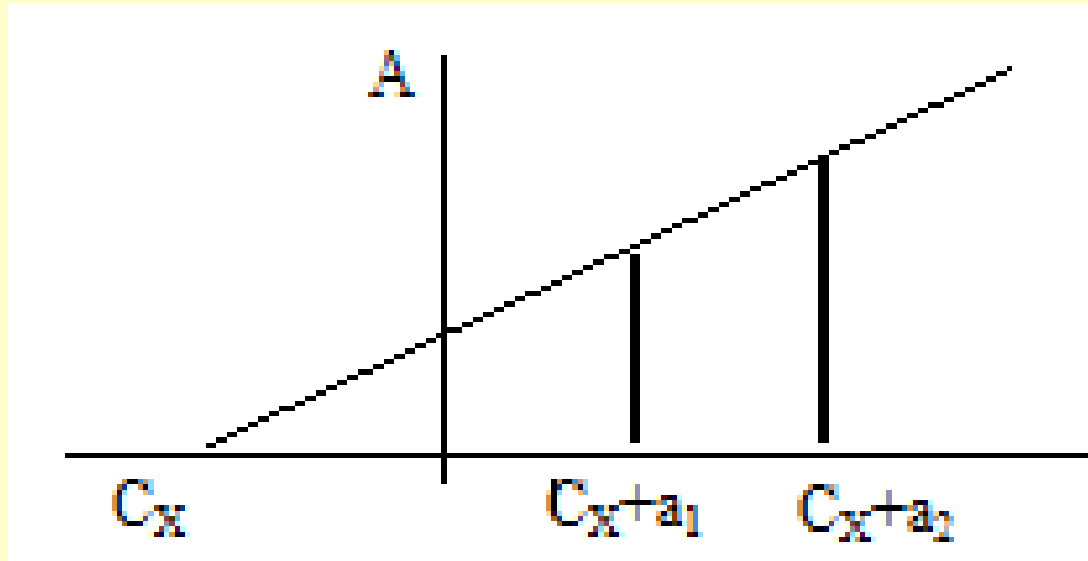
**Сутність:** оснований на вимірюванні часу, який необхідний для того, щоб концентрація однієї з реагуючих речовин досягла певного значення.

Готують серію стандартних розчинів каталізатора. Змішують компоненти реакції й вмикають секундомір; вимірюють час, який необхідний для досягнення певного значення аналітичного сигналу. Будують графік залежності в координатах  $1/t - C_{kt}$



# Метод додатків

**Сутність:** швидкість індикаторної реакції визначають двічі: в дослідному розчині в тому ж розчині, але з додатком відомої кількості дослідного компоненту.



Метод додатків використовується тоді, коли некаталітичні реакції практично не перебігають і існує лінійна залежність

## Переваги методу

**Чутливість** каталіметрії -  $10^{-8}$  –  $10^{-10}$ , а в ряді випадків -  $10^{-12}$  г до  $1 \text{ см}^3$  кінцевого об'єму.

За своєю чутливістю методи аналізу перевершують майже всі методи їх можна порівняти лише з активаційним методом аналізу

Методи характеризуються надзвичайною **специфічністю**, яку можна підвищити, використовуючи:

- відповідні активатори,
- екстракцію,
- маскування агентами або інгібіторами, які уповільнюють реакції за участю каталітично активних домішок

## Використання методу

Запропоновано більше як 200 каталітичних індикаторних реакцій. Найчастіше застосовують гомогенне окиснення органічних та неорганічних сполук гідроген пероксидом та такими окисниками, як  $S_2O_8^{2-}$ ,  $IO_3^-$ ,  $IO_4^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $MoO_4^{2-}$ , а також катіонами перехідних металів, наприклад, Ce (IV), Fe (III) тощо.

Як індикаторні часто використовують хемілюмінесцентні і ферментні реакції

Кінетичні методи аналізу використовують для визначення слідових кількостей речовин (в тому числі більше 40 елементів), а також для дослідження будови хімічних сполук.

## Використання методу

Кінетичні методи широко застосовують під час аналізу:

- води,
- повітря,
- реактивів та речовин високого ступеня очищення (наприклад, визначення домішок катіонів, органічних лігандів у неорганічних солях, відхилень від стехіометрії складу сполук, для експресного контролю технології очищення речовин),
- під час виконання клінічних аналізів та біологічних досліджень,
- для вирішення задач фармацевтичного аналізу (наприклад, при здійсненні контролю чистоти й оцінки стабільності лікарських препаратів)
- хіміко-токсикологічного аналізу (наприклад, при виявленні сильнодіючих та отруйних речовин або встановленні їх структури),
- для контролю корозійної стійкості апаратури тощо.

## Перспективи розвитку методів

Основними тенденціями розвитку сучасних кінетичних методів аналізу є:

1. застосування нових високочутливих та вибіркових індикаторних реакцій (зокрема, хемілюмінесцентних і/або за участю ферментів);
2. застосування специфічних “організованих” середовищ;
3. створення уніфікованих аналітичних систем з високим ступенем технологічної досконалості за рахунок використання спектроскопічних, хемілюмінесцентних, електрохімічних (особливо на основі ЙСЕ) детекторів;
4. створення високошвидкісних пристроїв реєстрації та мікропроцесорів, які дозволяють частково або повністю автоматизувати аналіз.