

# Кинетические методы анализа

- Кинетические методы анализа основаны на зависимости **скорости** химической реакции от **концентраций** реагирующих веществ.
- Реакция, скорость которой измеряется, называется **индикаторной**.
- Вещество, по изменению концентрации которого судят о скорости реакции называется **индикаторным**.

Для индикаторной реакции  $nA + mB \rightleftharpoons A_n B_m$  связь между скоростью реакции и концентрацией реагирующих веществ выражается в виде:

$$-\frac{d[A]}{d\tau} = k \cdot [A]^n \cdot [B]^m$$

Где:  $k$  – наблюдаемая скорость реакции,  $\tau$  - время,  $[A]$ ,  $[B]$  – концентрации реагентов  $A$  и  $B$ ;  $n$ ,  $m$  – стехиометрические коэффициенты.

**Внимание!** Перед производной ставится знак «+», если индикаторное вещество **образуется** в ходе реакции, а «-», если оно **расходуется**.

Обычно используются уравнения первого порядка ( $n=1$ ).

Если  $[B] \gg [A]$ , то  $[B]=\text{const}$ , тогда  $-\frac{d[A]}{d\tau} = k' \cdot [A]$  где  $k'=k \cdot [B]$ .

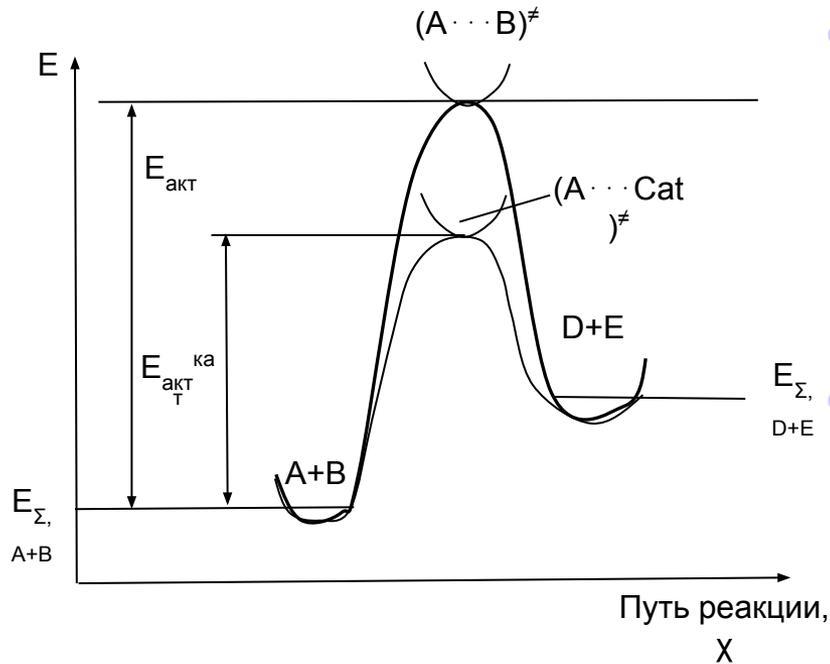
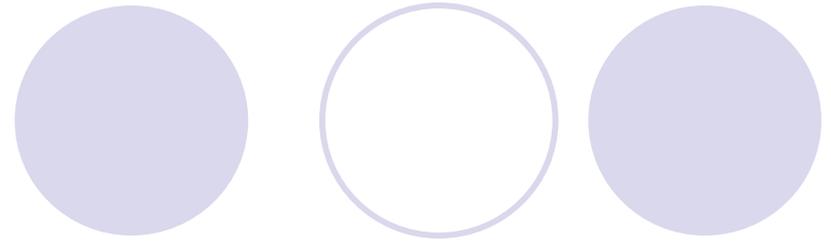
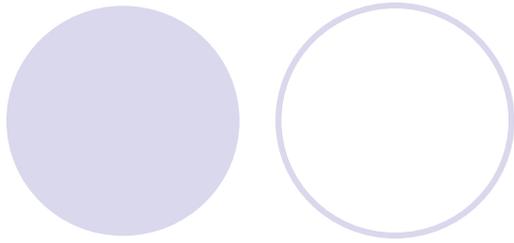
Интегрируем:  $\int_{A_0}^A \frac{-d[A]}{[A]} = k' \cdot \int_0^\tau d\tau \Rightarrow -\ln[A] \Big|_{A_0}^A = k' \cdot \tau \Rightarrow \ln \frac{[A_0]}{[A]} = k' \cdot \tau$

$\Rightarrow [A] = [A_0] \cdot e^{-k' \cdot \tau}$  - Основное уравнение кинетических методов.



## Каталиметрия

- При измерении следовых количеств веществ используются **каталитические** реакции, а сам метод носит название каталиметрии
- Каталиметрия в анализе ОЧВ используется, в основном, для определения **переходных металлов** (Fe, Co, Pt, Pd, Rd и др. ), которые чаще всего являются **катализаторами**.
- В **основе** каталиметрии лежит какая-либо **каталитическая реакция**, а **целью** – определение концентрации **катализатора**.



- Катализаторы, образуя с реагентами промежуточные продукты (активированные комплексы), повышают скорость химической реакции, выделяясь в конце реакции в неизменном химическом состоянии.
- После каждого элементарного химического акта катализатор регенерируется и может вступать во взаимодействие с новыми молекулами реагентов.

- Малые нестехиометрические количества катализаторов могут на много порядков увеличивать скорость химической реакции. Это обусловлено значительным снижением энергии активации, в результате чего резко возрастает концентрация активированных комплексов.

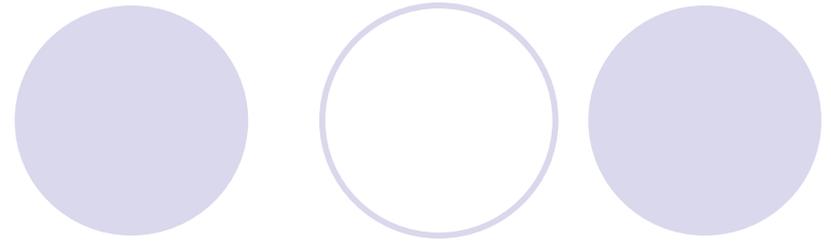
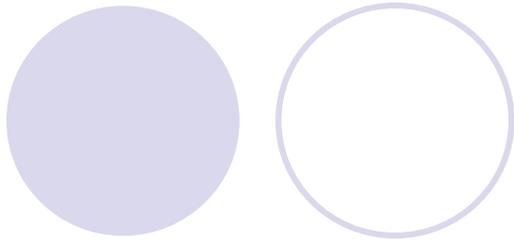
## ● Достоинства:

- ✓ Метод каталитрии применяется для определения концентрации следовых количеств более 40 элементов.
- ✓ **Предел обнаружения:**  
для примесей Fe, Ni, Cr, Ti, Cu -  $10^{-6}$  –  $10^{-7}$  масс. %,  
Mn в пробе при его концентрации  $10^{-9}$  масс. %,  
Co –  $10^{-10}$  масс. %.
- ✓ **Чувствительность** методик каталитрии превышает чувствительность спектрального анализа.

## ● Недостаток:

- ✓ Недостаточная избирательность, т.к. одну и ту же реакцию могут катализировать ионы различных металлов. Поэтому очень важен правильный выбор каталитической реакции.

Иногда определяемую примесь предварительно выделяют из пробы, например, за счет экстракции (экстракционно-каталитический метод).



- **В каталитиметрии:**

Реакция, **скорость** которой определяется концентрацией **определяемого иона** металла, называется **индикаторной**.

Вещества, по **изменению концентрации** которых во времени проводят анализ – **индикаторные вещества**.

**Внимание!** Определяемый ион **не является** индикаторным веществом!

- Чаще всего индикаторная реакция – **ОВР** с участием **окрашенных** соединений. Для определения концентрации – **спектрофотометрия**.

### **Пример:**

Предел обнаружения меди при реакции окисления гидрохинона  $\text{H}_2\text{O}_2$

$$[\text{C}_{\text{Cu}}]_{\text{min}} = 10^{-6} - 10^{-7} \text{ масс. \%}$$



- Кинетическое уравнение для каталитических гомогенных реакций :

$$\frac{dx}{d\tau} = k \cdot C_k^0 \cdot \Pi_c$$

$x$  – концентрация индикаторного вещества,

$\tau$  - время,

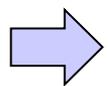
$k$  – наблюдаемая константа скорости реакции,

$C_k^0$  – концентрация катализатора,

$\Pi_c$  – произведение концентрации реагирующих веществ.

- **Кругооборотное число** - число циклов, в которых участвует одна частица катализатора в единицу времени:

$$N_k = \frac{\Delta x}{\Delta \tau \cdot C_k^0}$$

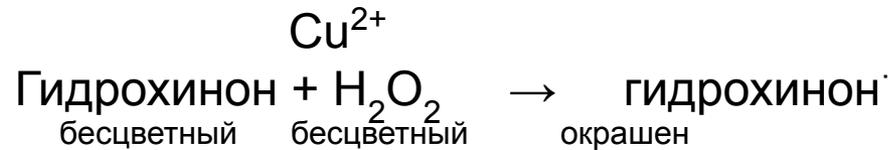


$$N_k = k \cdot \Pi_c$$



$$C_k^0 = \frac{\Delta x}{\Delta \tau \cdot N_k} = \frac{\Delta x}{\Delta \tau \cdot k \cdot \Pi_c}$$

- **Пример:** Определение примеси ионов меди:



Спектрофотометрическое определение концентрации окрашенных частиц радикала гидрохинона: УФ области ( $\lambda=500$  нм), тогда  $\epsilon_{\lambda}=10^5$  л/(моль · см), Пусть  $l=10$  см,  $A_{\lambda}=0,1$ , тогда

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l$$

концентрация радикала гидрохинона  $c = \Delta x = 10^{-7}$  моль/л.

Если время наблюдения  $\Delta t = 10$  мин,  $\Pi_c = 0,1$  моль/л и  $k = 10^8$ , то предел обнаружения равен:

$$C^0_{k_{\min}} = \frac{10^{-7}}{10 \cdot 10^8 \cdot 1} = 10^{-16} \text{ моль / л}$$

Если  $M = 100$  г/моль и  $\rho = 1$  г/мл, то

$$(C^0_k)_{\min} = 10^{-16} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \cdot 100 \frac{\text{г}}{\text{МОЛЬ}} \cdot 10^{-3} \frac{\text{Л}}{\text{МЛ}} = 10^{-17} \frac{\text{г}}{\text{МЛ}} = 10^{-15} \text{ масс.}\%$$