



Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
Кафедра хімії

О. Шийчук

Визначення порядку і константи швидкості реакції інтегральним методом

2023

Затверджено на засіданні вченої ради Факультету природничих наук
(протокол № 8 від 23 березня 2023 р.)

Рецензенти:

Татарчук Т.Р. – кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника

Солтис Л.М. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Шийчук О.В. „Визначення порядку і константи швидкості реакції інтегральним методом”: навчально-методичний посібник. – Івано-Франківськ, 2023. – 19 с.

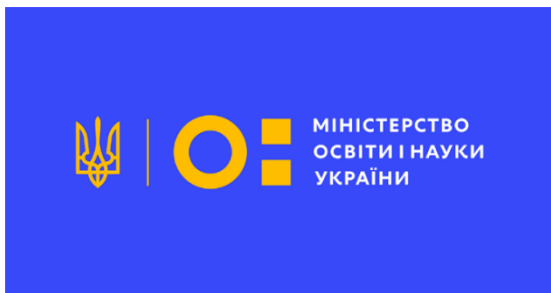
Навчально-методичний посібник містить числовий та ілюстративний матеріал для практичних і самостійних занять з хімічної кінетики.

Навчально-методичний посібник призначений для підготовки студентів спеціальності «хімія».

ЗМІСТ

	стор.
Передмова	4
Теоретичні відомості	5
Каталітичний розклад пероксиду водню	5
Обробка кінетичних даних за моделлю реакції першого порядку	7
Обробка кінетичних даних за моделлю реакції другого порядку	8
Числові і графічні дані	9
Список літератури	19

Передмова



Експериментальні дані, використані для розрахунків, отримані в рамках виконання наукового проекту Міністерства освіти і науки України № 0121U109476 «Інженерія металоксидних каталізаторів з функцією регулювання активності для гідроксорадикальної дезінфекції води» (2021-2023), керівник проекту – доцент Татарчук Т.Р.

Кінетику каталітичного розкладу пероксиду водню визначено при початкових концентраціях розчину 5, 20 і 50 мМ. Каталізатором служив ферит кобальту у кількості 1, 1.5 і 3 г/л. Біжучу концентрацію пероксиду водню визначено на спектрофотометрі ULAB 102-UV за оптичною густиною при 240 нм. Виміри здійснив провідний фахівець Центру Хімічного Матеріалознавства і Нанотехнологій Данилюк Н.В.

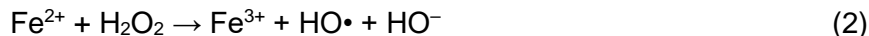
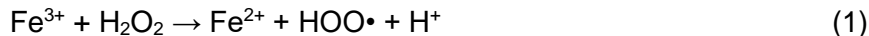


Теоретичні відомості

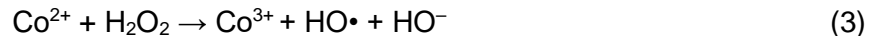
Каталітичний розклад пероксиду водню

Каталітичне вологе пероксидне окислення (Catalytic wet peroxide oxidation, CWPO) є універсальним методом очищення води. Добре відомим прикладом CWPO є окислення Фентона, яке використовує пероксид водню в якості окисника і іони заліза в якості каталізатора. Перекис водню має перевагу в тому, що він поєднує високу окислювальну здатність з достатньою екологічною безпекою [1]. Каталітичне розкладання пероксиду водню генерує гідроксильні радикали, які є сильними та невибірковыми окислювачами для більшості органічних забруднювачів. [2]. Зручними для практичного застосування є тверді залізовмісні каталізатори, так звані гетерогенні каталізатори Фентона. Гетерогенні каталізатори дозволяють відокремлювати та повторно використовувати каталізатор і мають широкий робочий діапазон рН. Найбільш перспективними гетеро-Фентон каталізаторами є ферити [3]. Вони мають феромагнітні властивості, що дозволяє їх видаляти з очищеного розчину за допомогою магнітного поля. Перевагою каталізаторів з фериту кобальту є їх висока і стабільна активність.

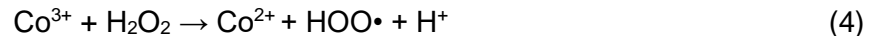
Активними центрами цих гетерогенних каталізаторів є поверхневі катіони заліза, які можуть брати участь у перенесенні електронів. Катіони заліза оборотно змінюють ступінь окиснення в циклічних реакціях з пероксидом водню:



У результаті утворюються високореакційноздатні гідроксильні радикали, здатні до невибіркового окислення органічних забруднювачів. Іони кобальту Co^{2+} реагують з H_2O_2 за подібною реакцією [4–6]:



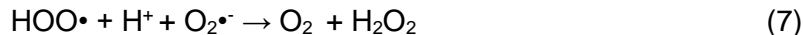
Утворені іони Co^{3+} є сильними окисниками і окислюють пероксид водню:



Загалом реакція каталітичного розкладу H_2O_2 повинна підпорядковуватись кінетичному рівнянню першого порядку. Однак в реальності порядок реакції дещо вищий внаслідок побічної реакції H_2O_2 з гідроксильними радикалами:



Прямі експериментальні докази такої побічної реакції були зареєстровані за допомогою ЕПР-спектроскопії в роботі [7]. Цілком очевидно, що реакція (5) посилюється зі збільшенням концентрації H_2O_2 . Утворені гідропероксильні радикали беруть участь у реакції диспропорціонування другого порядку з аніон-супероксид-радикалом як проміжним продуктом [8]:



Оскільки внесок реакції другого порядку (7) зростає, то зростає і загальний порядок реакції розкладу H_2O_2 .

Обробка кінетичних даних за моделлю реакції першого порядку

Трансформація кінетичних ліній проводиться за кінетичним рівнянням реакції першого порядку:

$$\ln C = \ln C_0 - k \cdot t \quad (8)$$

де C і C_0 – це біжуча і початкова концентрація H_2O_2 , k – це константа швидкості, а t – час. Будується залежність $\ln C$ від t , і проводиться лінія тренду. В опціях рівняння лінії тренду слід вибрати «лінійна функція», і «встановити перетин з віссю 0» вказавши конкретне числове значення $\ln C_0$. Ця величина входить в рівняння апроксимації.

Штрихові прямі лінії та відповідні їм значення коефіцієнта детермінації R^2 вказують на якість апроксимації. Значення R^2 вищі від 0,98 вказують, що отримано хороше лінійне наближення. Якщо трансформовані лінії мають вигин вниз, то це вказує, що експериментальний порядок реакції вищий від 1.

Величина константи швидкості реакції чисельно дорівнює коефіцієнту рівняння апроксимації. Одиниця виміру пов'язана з одиницею шкали часу. В даному випадку одиницею виміру часу є хвилина, тому розмірність константи $хв^{-1}$.

Обробка кінетичних даних за моделлю реакції другого порядку

Трансформація даних за кінетичною моделлю реакції другого порядку проводиться згідно рівняння (9):

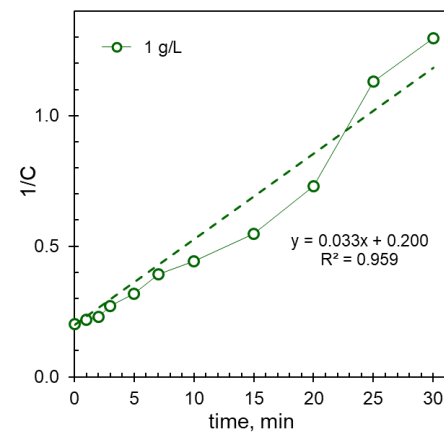
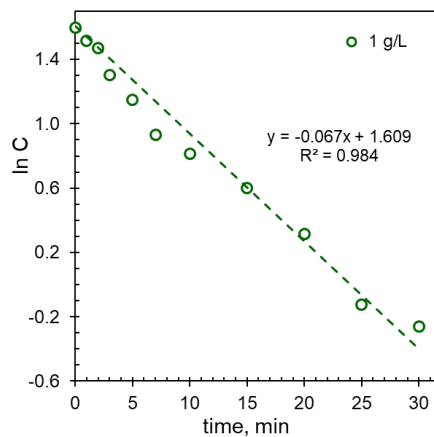
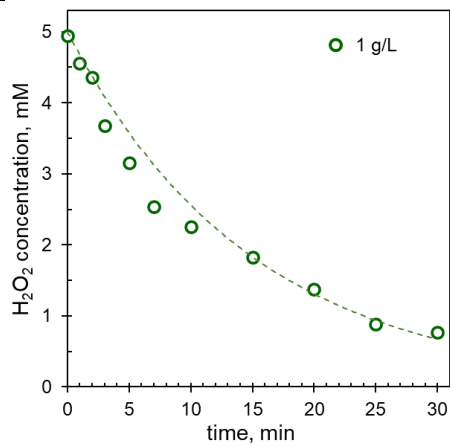
$$1/C = 1/C_0 + k \cdot t \quad (9)$$

де C і C_0 – біжуча і початкова концентрація H_2O_2 (мМ), k – константа швидкості, а t – час. Будується залежність $1/C$ від t , і проводиться лінія тренду. В опціях рівняння лінії тренду слід вибрати «лінійна функція», і «встановити перетин з віссю 0» вказавши конкретне числове значення $1/C_0$. Ця величина входить в рівняння апроксимації.

Штрихові прямі лінії та відповідні їм значення коефіцієнта детермінації R^2 вказують на якість апроксимації. Значення R^2 вищі від 0,98 вказують, що отримано хороше лінійне наближення. Якщо трансформовані лінії мають вигин вниз, то це вказує, що експериментальний порядок реакції нижчий від 2.

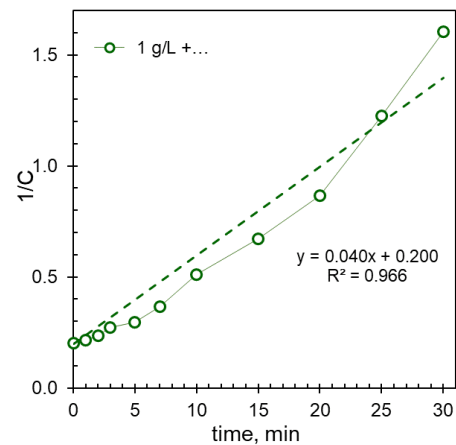
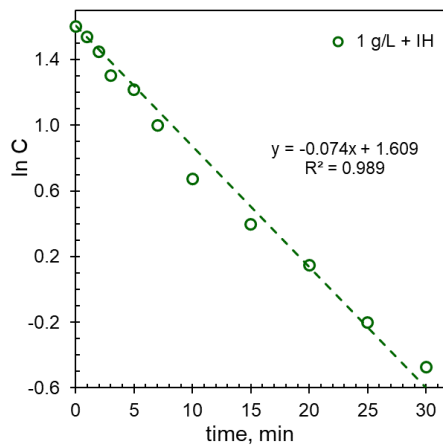
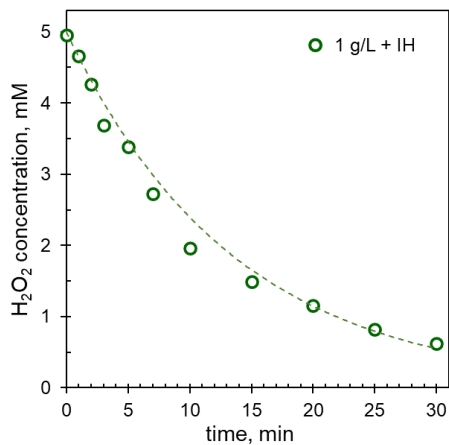
Величина константи швидкості реакції чисельно дорівнює коефіцієнту рівняння апроксимації. Одиниця виміру пов'язана з одиницею шкали часу і одиницею концентрації. В даному випадку розмірність константи швидкості $л \cdot ммоль^{-1} \cdot хв^{-1}$.

time, min	C _{H₂O₂} , mM	lnC	1/C
0	4.94	1.598241445	0.202251877
1	4.56	1.51705129	0.219357757
2	4.35	1.471241754	0.229640152
3	3.67	1.301342717	0.272166105
5	3.15	1.148220315	0.317200785
7	2.54	0.932245253	0.393668831
10	2.26	0.813904026	0.443124714
15	1.83	0.602003566	0.547713156
20	1.37	0.316389747	0.728775357
25	0.88	-0.122691972	1.130536131
30	0.77	-0.259893094	1.296791444

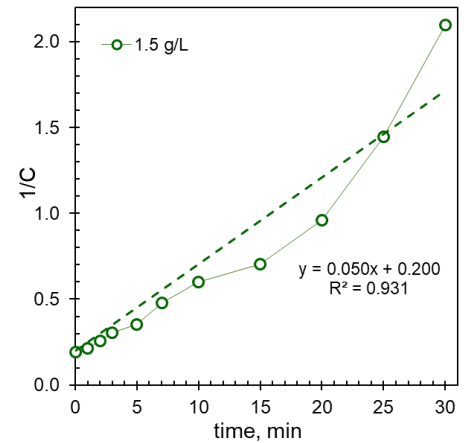
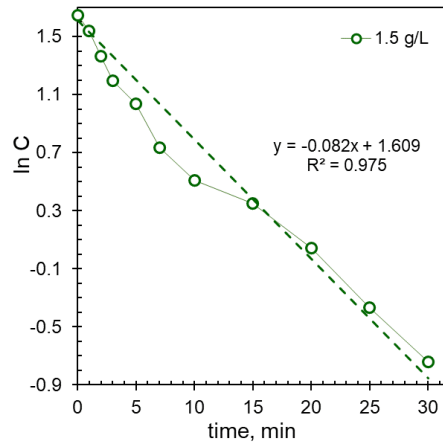
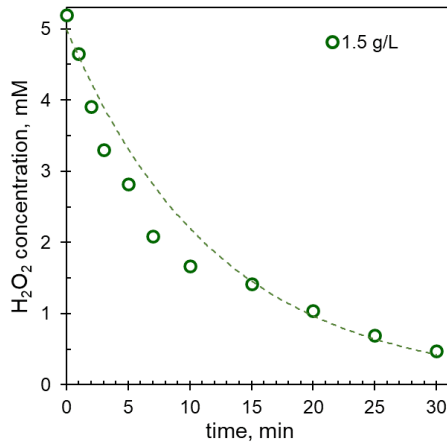
CoFe₂O₄ 1 g/L

time, min	C _{H₂O₂} , mM	ln C	1/C
0	4.96	1.600532396	0.201789058
1	4.66	1.539192416	0.214554302
2	4.26	1.450188345	0.234526112
3	3.69	1.304424384	0.271328671
5	3.38	1.217692688	0.295912142
7	2.72	1.001238125	0.367424242
10	1.96	0.673890796	0.509721492
15	1.49	0.395796525	0.67314365
20	1.16	0.145572015	0.864527629
25	0.82	-0.20273468	1.224747475
30	0.62	-0.472067613	1.603305785

CoFe₂O₄ 1 g/L
+ induction heating

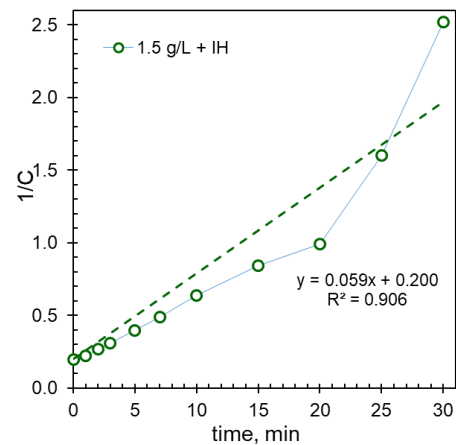
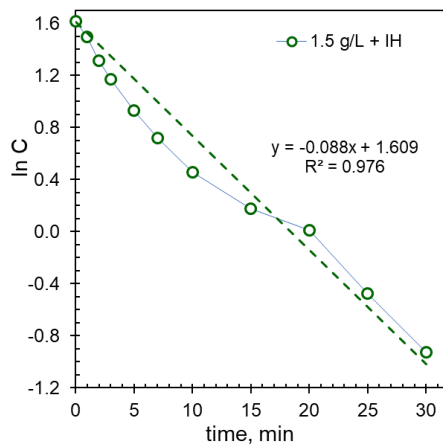
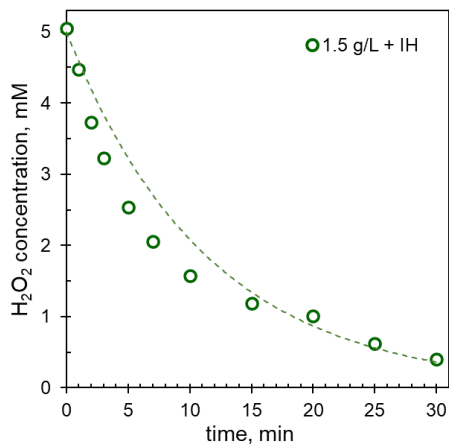


time, min	C _{H₂O₂} , mM	ln C	1/C
0	5.19	1.647468385	0.192536721
1	4.65	1.536756361	0.215077605
2	3.91	1.364143618	0.255599473
3	3.30	1.193922468	0.303030303
5	2.82	1.038052098	0.354143848
7	2.09	0.735534959	0.479249012
10	1.67	0.511031788	0.599876314
15	1.42	0.348912939	0.705454545
20	1.04	0.042387778	0.958498024
25	0.69	-0.368526935	1.445603577
30	0.48	-0.74173118	2.0995671

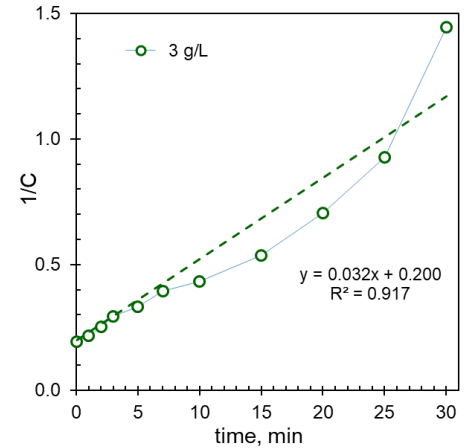
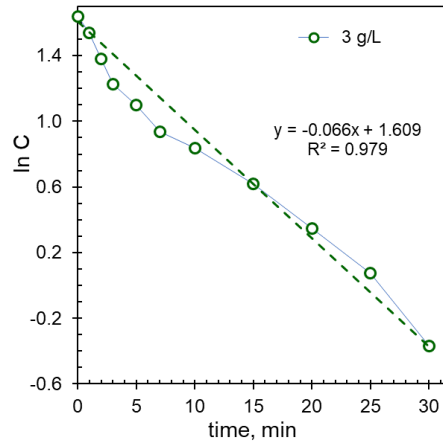
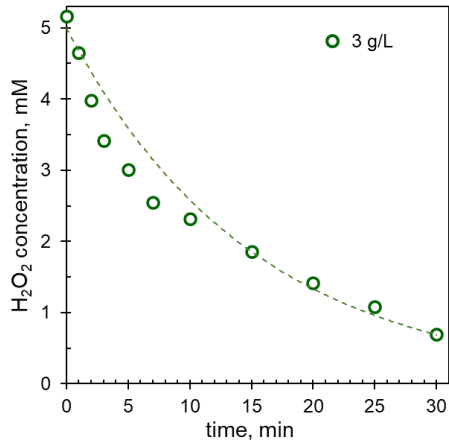
CoFe₂O₄ 1.5 g/L

time, min	$C_{H_2O_2}$, mM	$\ln C$	$1/C$
0	5.05	1.618673483	0.198161389
1	4.47	1.496950111	0.223811721
2	3.73	1.316656952	0.268029842
3	3.23	1.173088382	0.309409888
5	2.54	0.932245253	0.393668831
7	2.05	0.719096233	0.487192366
10	1.58	0.455073134	0.63440157
15	1.19	0.174559551	0.83982684
20	1.01	0.009235571	0.990806946
25	0.62	-0.472067613	1.603305785
30	0.40	-0.924052737	2.519480519

CoFe₂O₄ 1.5 g/L
+ induction heating

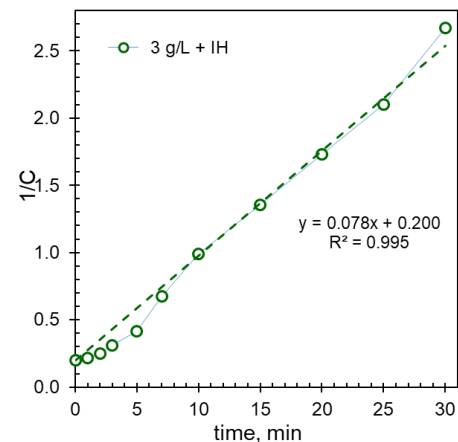
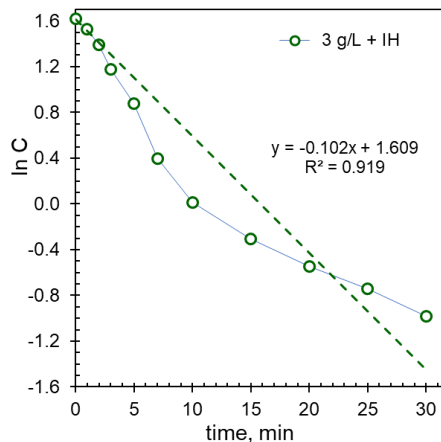
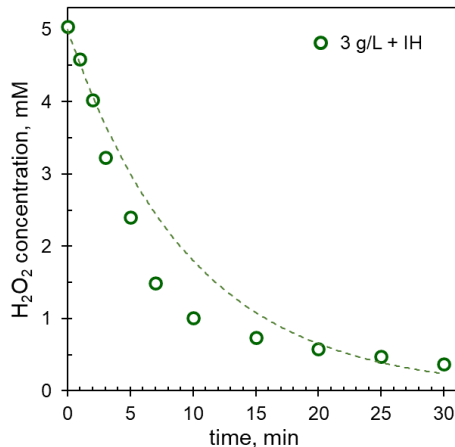


time, min	$C_{H_2O_2}$, mM	$\ln C$	$1/C$	$CoFe_2O_4$ 3 g/L
0	5.16	1.64089662	0.193806194	
1	4.65	1.536756361	0.215077605	
2	3.98	1.381385425	0.251230251	
3	3.41	1.227709466	0.292962851	
5	3.01	1.100329027	0.332761578	
7	2.55	0.934474908	0.392792063	
10	2.31	0.838719195	0.432263815	
15	1.86	0.620465629	0.537694013	
20	1.42	0.348912939	0.705454545	
25	1.08	0.074476093	0.928229665	
30	0.69	-0.368526935	1.445603577	



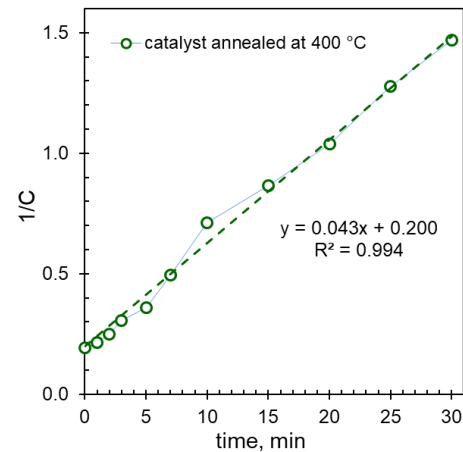
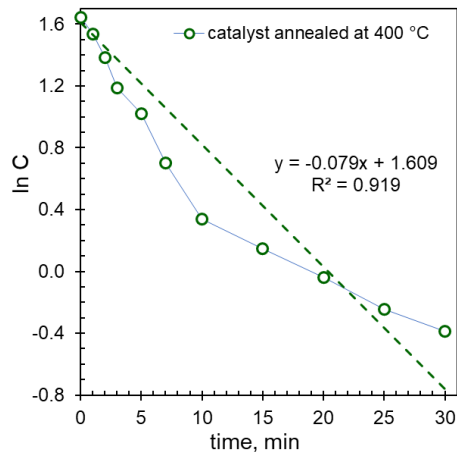
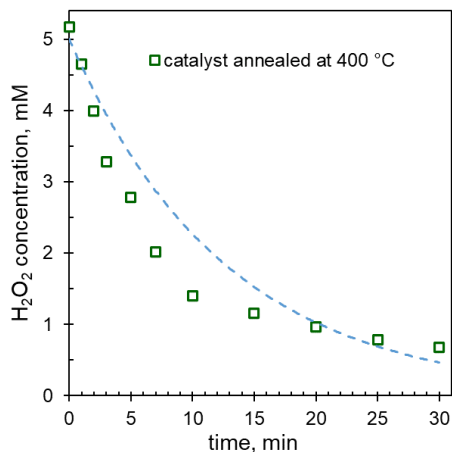
time, min	C _{H₂O₂} , mM	ln C	1/C
0	5.04	1.616423764	0.198607699
1	4.59	1.524486268	0.217732884
2	4.03	1.392716991	0.248399488
3	3.23	1.173088382	0.309409888
5	2.40	0.877185476	0.415951973
7	1.49	0.395796525	0.67314365
10	1.01	0.009235571	0.990806946
15	0.74	-0.305013529	1.356643357
20	0.58	-0.547575166	1.729055258
25	0.48	-0.74173118	2.0995671
30	0.37	-0.982893237	2.672176309

CoFe₂O₄ 3 g/L
+ induction heating



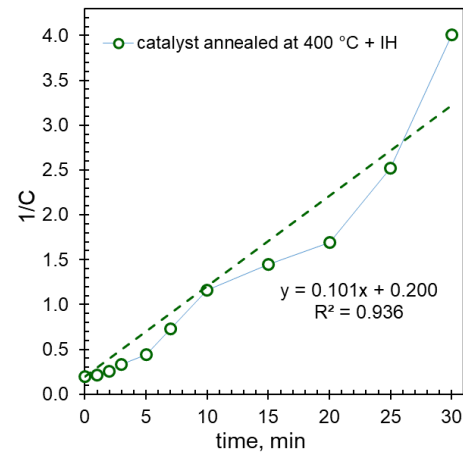
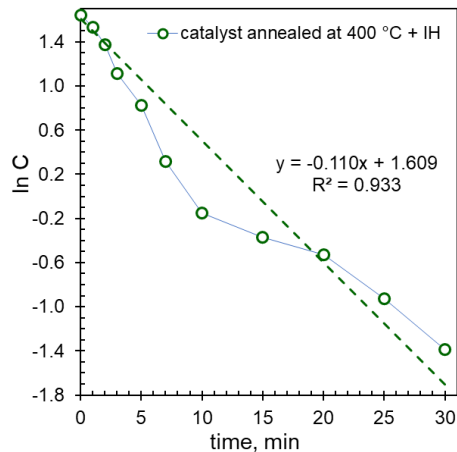
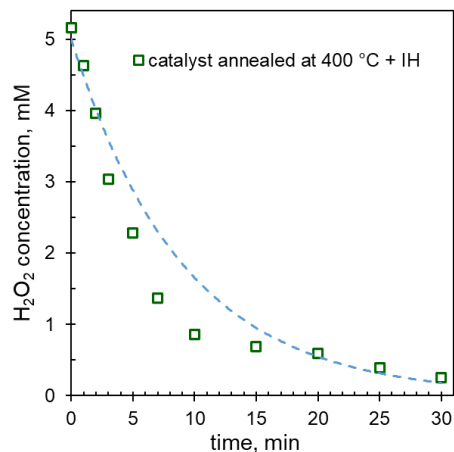
time, min	C _{H₂O₂} , mM	ln C	1/C
0	5.17	1.643092011	0.19338118
1	4.65	1.536756361	0.215077605
2	3.99	1.384230377	0.250516529
3	3.28	1.187025889	0.305127399
5	2.78	1.021857412	0.359925788
7	2.02	0.702382752	0.495403473
10	1.41	0.340880767	0.711143695
15	1.16	0.145572015	0.864527629
20	0.96	-0.036749542	1.037433155
25	0.78	-0.245294294	1.277997365
30	0.68	-0.385056236	1.46969697

CoFe₂O₄ 3 g/L
catalyst annealed at 400 °C



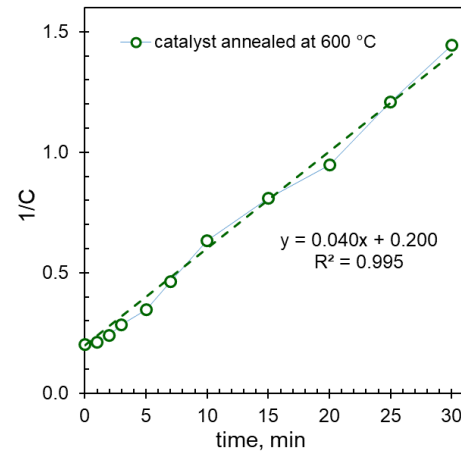
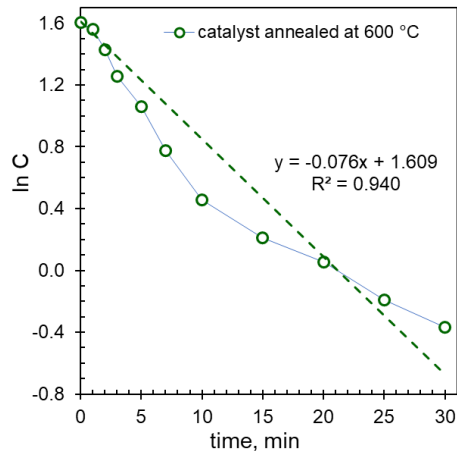
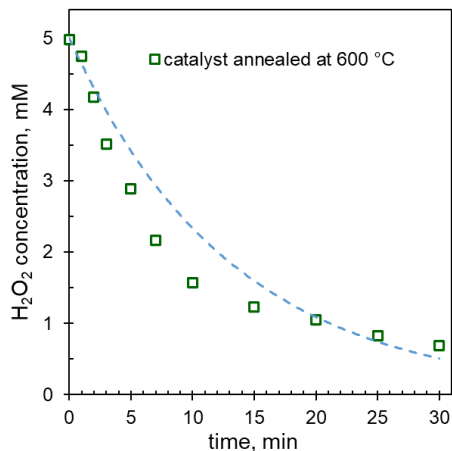
time, min	C _{H₂O₂} , mM	lnC	1/C
0	5.16	1.64089662	0.193806194
1	4.63	1.531866376	0.216131907
2	3.96	1.375671124	0.252669966
3	3.04	1.111586182	0.329036635
5	2.28	0.823904109	0.438715513
7	1.37	0.316389747	0.728775357
10	0.86	-0.148667458	1.160287081
15	0.69	-0.368526935	1.445603577
20	0.59	-0.52815708	1.695804196
25	0.40	-0.924052737	2.519480519
30	0.25	-1.388358345	4.008264463

CoFe₂O₄ 3 g/L
catalyst annealed at 400 °C
+ induction heating



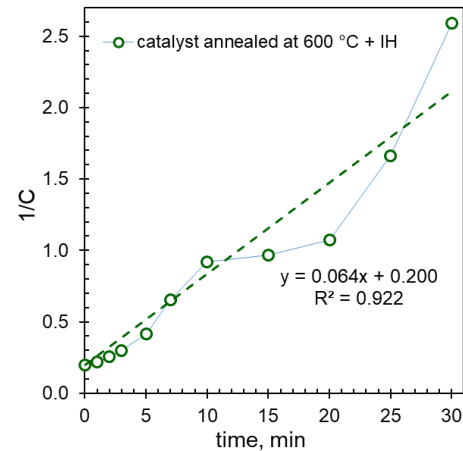
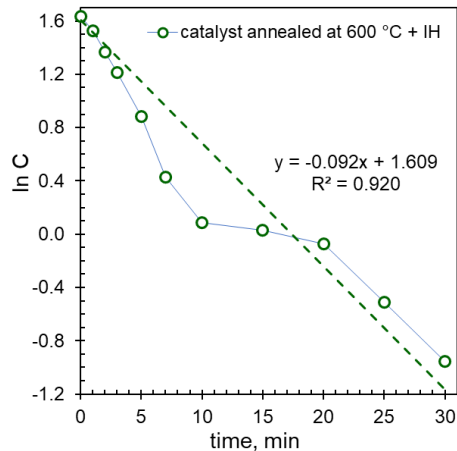
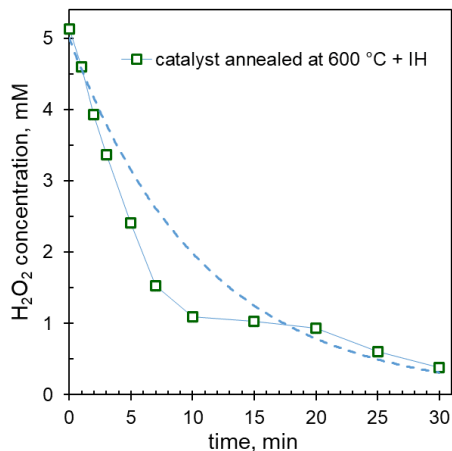
time, min	C _{H₂O₂} , mM	ln C	1/C
0	4.98	1.605098614	0.193806194
1	4.75	1.558470121	0.216131907
2	4.17	1.428682139	0.252669966
3	3.52	1.257171499	0.329036635
5	2.89	1.061862746	0.438715513
7	2.17	0.772872629	0.728775357
10	1.58	0.455073134	1.160287081
15	1.24	0.211947084	1.445603577
20	1.05	0.053198694	1.695804196
25	0.83	-0.188941358	2.519480519
30	0.69	-0.368526935	4.008264463

CoFe₂O₄ 3 g/L
catalyst annealed at 600 °C



time, min	C _{H₂O₂} , mM	ln C	1/C
0	5.13	1.634281381	0.195092518
1	4.59	1.524486268	0.217732884
2	3.92	1.367037976	0.254860746
3	3.37	1.21433134	0.296908479
5	2.42	0.881891367	0.413999146
7	1.53	0.42587398	0.653198653
10	1.09	0.084947393	0.918560606
15	1.03	0.031458708	0.969030969
20	0.93	-0.072681551	1.075388027
25	0.60	-0.509108885	1.66380789
30	0.39	-0.953040274	2.593582888

CoFe₂O₄ 3 g/L
catalyst annealed at 600 °C
+ induction heating



Список літератури

- [1] R. Guan, X. Yuan, et al. Principle and application of hydrogen peroxide based advanced oxidation processes in activated sludge treatment: A review, *Chem. Eng. J.* 339 (2018) 519–530.
- [2] M. Han, H. Wang, et al. The performance and mechanism of iron-mediated chemical oxidation: Advances in hydrogen peroxide, persulfate and percarbonate oxidation, *J. Environ. Sci.* (2022).
- [3] W. Fu, J. Yi, et al. When bimetallic oxides and their complexes meet Fenton-like process, *J. Hazard. Mater.* 424 (2022) 127419.
- [4] A. Xu, X. Li, et al. Catalyzed oxidative degradation of methylene blue by in situ generated cobalt (II)-bicarbonate complexes with hydrogen peroxide, *Appl. Catal. B Environ.* 102 (2011) 37–43.
- [5] X. Li, Z. Xiong, et al. Kinetics and mechanism of organic pollutants degradation with cobalt-bicarbonate-hydrogen peroxide system: Investigation of the role of substrates, *Appl. Catal. A Gen.* 411–412 (2012) 24–30.
- [6] A.D. Bokare, W. Choi, Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes, *Journal of Hazardous Materials*, 2014.
- [7] A. Gallo-Cordova, J.J. Castro, et al. Improving degradation of real wastewaters with self-heating magnetic nanocatalysts, *J. Clean. Prod.* 308 (2021) 127385.
- [8] T. Hullar, C. Anastasio, Yields of hydrogen peroxide from the reaction of hydroxyl radical with organic compounds in solution and ice, *Atmos. Chem. Phys.* 11 (2011) 7209–7222.