Ćwiczenie X:

WYZNACZANIE STAŁEJ SZYBKOŚCI REAKCJI Z POMIARÓW PRZEWODNICTWA

opracowanie: Barbara Stypuła

Wprowadzenie

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z zagadnieniami dotyczącymi przebiegu reakcji chemicznej w czasie, z równaniami kinetycznymi opisującymi szybkość reakcji oraz metodą pomiaru szybkości reakcji o zdefiniowanym rzędzie.

Jak wiadomo, różne reakcje chemiczne przebiegają z bardzo różnymi szybkościami np. rozkład substancji wybuchowych przebiega w ciągu dziesięciotysięcznych częściach sekundy, reakcje wytrącania trudno rozpuszczalnych soli w roztworach wodnych: po zmieszaniu $AgNO_3$ z NaCl wytrąca się natychmiast osad chlorku srebra. Z drugiej strony wiadomo, że jeżeli zmiesza się gazowy wodór i tlen w temperaturze pokojowej, bez udziału katalizatora, to reakcja powstawania wody zachodzi tak powoli, że nie można doświadczalnie uchwycić jakichkolwiek zmian (nawet po wielu latach), natomiast zachodzi wybuchowo zainicjowana iskrą elektryczną lub w podwyższonej temperaturze. Między tymi krańcowymi przypadkami, jest wiele reakcji, które przebiegają z szybkościami dającymi się mierzyć prostymi metodami np. zmydlanie estru.

W ćwiczeniu tym zostanie wyznaczona stała szybkości reakcji zmydlania estru na podstawie pomiarów przewodnictwa. Przewodnictwo elektrolitów zostało omówione w ćwiczeniu pt.: Wyznaczanie stałej dysocjacji słabego kwasu oraz rozpuszczalności soli trudnorozpuszczalnych.

1. Pojęcia podstawowe

1.1. Reakcje homogeniczne i heterogeniczne (jednorodne i niejednorodne)

Reakcje, które zachodzą w obrębie jednej fazy (gazowej lub ciekłej) nazywa się reakcjami homogenicznymi lub jednorodnymi.

Reakcje, które zachodzą na granicy rozdziału faz nazywa się reakcjami heterogenicznymi.

Na szybkość reakcji heterogenicznej wpływa między innymi proces dyfuzji substratów ku powierzchni, na której zachodzi reakcja lub dyfuzji produktów, zachodzącej w kierunku przeciwnym, może również wpływać zjawisko adsorpcji.

1.2. Szybkość reakcji homogenicznych (jednorodnych)

Miarą szybkości reakcji chemicznej jest zmiana liczby moli któregoś z reagentów w przedziale czasu (t, t+dt), odniesiona do jednostkowej objętości układu reagującego. Jeśli objętość układu pozostaje stała, odpowiada to zmianie stężenia danego reagenta w czasie dt.

Zgodnie z tym szybkość reakcji homogenicznej zachodzącej w stałej objętości zdefiniowana jest zmianą stężenia reagujących substancji (substratów lub produktów) w jednostce czasu:

$$V_r = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dc_i}{dT} \left[mol/dm^3 \cdot sek \right]^{-}$$

c_i - stężenie chwilowe reagenta (wyrażone w mol/jednostkę objętości)

ν_i – współczynnik stechiometryczny

Definicja ta pozostaje w ścisłym związku z bardziej ogólną definicją, określoną za pomocą zmiany postępu reakcji($d\xi$) w czasie:

$$V_r = \frac{d\xi}{dt}$$

ponieważ postęp reakcji zdefinowany jest jako stosunek zmiany ilości moli reagenta(dn_i) do jego współczynnika stechiometrycznego ν_i czyli : $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$

stąd: $$V_r = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dn_1}{dt}$$

Jeżeli reakcja biegnie w układzie o stałej objętości – ilość moli można wyrazić za pomocą stężenia molowego:

$$c_i = \frac{n_i}{V}$$

czyli: $$V_r = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dc_i}{dt}$$

Dzięki podzieleniu pochodnej stężenia przez współczynnik stechiometryczny, ν_i, wartość szybkości pozostaje jednakowa, bez względu na to, dla którego z reagentów mierzymy zmiany stężenia.

$$V_r = -\frac{dc}{dt}$$

Znak (-) wskazuje, że w czasie reakcji stężenie reagentów(substratów) maleje.

Ponieważ wszystkie substraty wyczerpują się w czasie przebiegu reakcji w ilościach równoważnych (obojętne jest, które z nich wybierzemy do pomiaru szybkości reakcji) – szybkość reakcji można również wyrazić stosunkiem nieskończenie małej zmiany stężenia produktów $\left(\frac{dx}{dt}\right)$:

$$V_r = \frac{dx}{dt}$$

1.3. Rząd reakcji

Szybkość dowolnej reakcji, której równanie ma ogólną postać

$$aA + bB = cC + dD$$

w ustalonych warunkach można zawsze przedstawić jako funkcję stężeń:

$$v = f(c_A, c_B, \ldots, c_C, c_D)$$

Doświadczalne badania zależności szybkości reakcji od stężenia wskazują, że dla wielu reakcji szybkość reakcji jest potęgową funkcją stężenia:

$$v = k \cdot c_A^{\alpha} \cdot c_B^{\beta} \cdot c_C^{\gamma} \cdot c_D^{\delta}$$

gdzie k dla danego układu jest stałą, zwaną stałą szybkości, zależną tylko od temperatury, natomiast:

- α jest rzędem reakcji ze względu na substancję A,
- β rzędem reakcji ze względu na substancję B.

Całkowitym rzędem reakcji nazywamy sumę tych wykładników

$$n = \alpha + \beta + \ldots$$

α, β, **…** - są to liczby wyznaczane doświadczalnie (odpowiednimi metodami), mogą być niekiedy również współczynnikami stechiometrycznymi w sumarycznym równaniu stechiometrycznym, jednak często tak nie jest.

Mogą być liczbami dodatnimi, ujemnymi, całkowitymi, ułamkami albo równe zeru.

Rząd reakcji, również może być całkowity, ułamkowy lub równy zero (głównie w reakcjach heterogenicznych).

1.4. Podstawowe równania szybkości reakcji, o zdefiniowanym rzędzie

Jak już podkreślono, **rząd reakcji wyznacza się doświadczalnie.** Poniżej przedstawione zostaną najprostsze równania opisujące reakcje o zdefiniowanym rzędzie, wyrażonym niewielkimi liczbami całkowitymi (1, 2) czyli reakcje pierwszego i drugiego rzędu.

Rozpatrywać będziemy szybkość reakcji przebiegających praktycznie jednokierunkowo, aż do wyczerpania substratów (reakcja nieodwracalna).

1.4.1. Reakcja I-go rzędu

Szybkość reakcji pierwszego rzędu jest wprost proporcjonalna do pierwszej potęgi chwilowego stężenia C_A substratu A. Szybkość reakcji homogenicznej zachodzącej w stałej objętości określa równanie:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A$$

Rozdzielając zmienne i całkując obustronnie otrzymujemy:

$$\ln c_A = -kt + const$$

Stałą całkowania wyznaczamy (jak zwykle) z warunków początkowych. Ponieważ dla t = 0 $C_A = C_0$, więc, stała całkowania wynosi**:** $const = \ln c_o$

$$\ln \frac{c_A}{c_o} = -kt$$

$$2{,}303 \log \frac{c_o}{c_A} = kt$$

$$\log c_A = \log c_o - \frac{k}{2{,}303} t$$

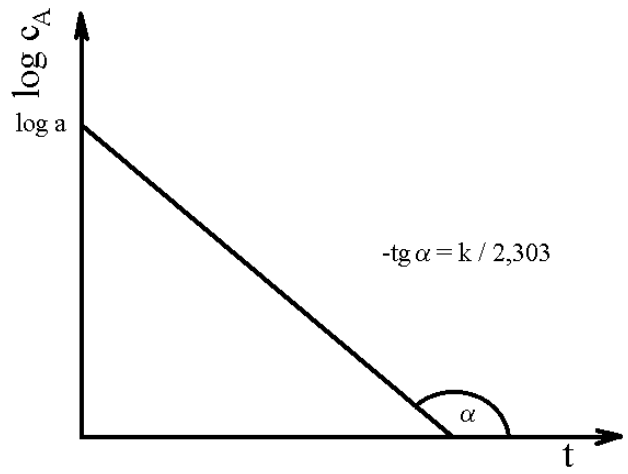
Nanosząc na wykres $\log c_A = f(t)$, wyniki pomiarów stężenia A po różnych odstępach czasu, otrzymujemy prostą o równaniu:

$$y = ax + b$$

gdzie $y = \log c_A$, $x = t$, zaś współczynnik nachylenia prostej:

$$a = tg\alpha = -\frac{k}{2{,}303}$$

skąd możemy odczytać wartość stałej szybkości reakcji (rys. 1).



Rys. 1. Zależność logarytmu stężenia reagenta A od czasu.

Wartość stałej szybkości reakcji możemy także wyliczyć z równania:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_o}{c_A} = \frac{2{,}303}{t} \log \frac{c_o}{c_A} \quad [s^{-1}]$$

Równanie kinetyczne dla reakcji pierwszego rzędu możemy zapisać w odmiennej formie,

za pomocą stężenia produktu x gdzie: $x = c_o - c_A$

c_o – stężenie początkowe substratu A,

x – zmniejszenie stężenia substratu A do chwili t (równe stężeniu powstającego produktu)

stąd: $c_A = c_o - x,$

wtedy równanie to ma postać:

$$\frac{dx}{dt} = k(c_o - x)$$

stąd stałą szybkości reakcji pierwszego rzędu można wyrazić równaniem:

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{c_o}{c_o - x} = \frac{2{,}303}{t}\log\frac{c_o}{c_o - x}$$

Czas połowicznego przereagowania

Parametrem charakterystycznym dla szybkości reakcji chemicznej jest czas połowicznego przereagowania, czas, po którym połowa substratów ulega przemianie chemicznej.

Okres połowicznej przemiany τ,($\tau = t_{1/2}$), albo inaczej czas połowicznego przereagowania, jest to czas, po upływie, którego stężenie substratu c_A, wynosi:

$$c_A = c_o - x = \frac{c_o}{2}$$

stąd:

$$\ln\frac{c_o}{c_o/2} = k\tau$$

$$\tau = \frac{\ln 2}{k}$$

Z powyższych równań, dla reakcji pierwszego rzędu, wynikają następujące wnioski:

- w reakcji pierwszego rzędu stężenie substratu A maleje wykładniczo z upływem czasu:

$$c_A = c_o \cdot e^{-kt}$$

- wymiarem stałej szybkości reakcji I-go rzędu jest (s^{-1})
- stała szybkości nie zależy od stężenia:

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{c_o}{c_A} = \frac{2{,}303}{t}\log\frac{c_o}{c_A}$$

Zgodnie z danymi doświadczalnymi, reakcjami I-go rzędu są:

- homogeniczne reakcje jednocząsteczkowe.
- reakcje dwucząsteczkowe przebiegające przy dużym nadmiarze jednego z reagentów (którego stężenie pozostaje praktycznie stałe w czasie) np. reakcje hydrolizy estrów.

- $RCOOR' + H_2O \rightarrow RCOOH + R'\text{- } OH$ przy obecności jonów H_3O^+ jako katalizatora.
- reakcje złożone z kilku prostych elementarnych reakcji, wśród których najpowolniejszą jest reakcja jednocząsteczkowa (I-go rzędu).

1.4.2. Reakcje II-go rzędu

Reakcjami II-go rzędu są często, nie zawsze, reakcje typu:

$$A + B \rightarrow \text{produkty}$$

Szybkość reakcji drugiego rzędu określa równanie:

$$V = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = kc_A \cdot c_B$$

jeżeli stężenia substratów są sobie równe $c_A = c_B = c$, to równanie określające szybkość reakcji przyjmuje postać:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2$$

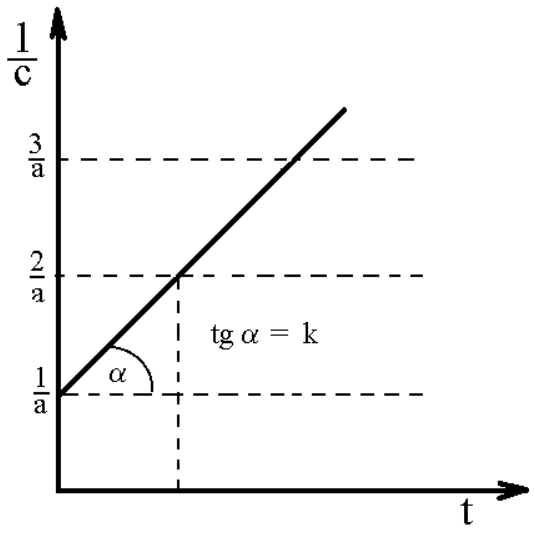
rozwiązując powyższe równanie otrzymujemy zależność stężenia substratów od czasu:

$$\frac{1}{c} = kt + const$$

z warunków początkowych wyznaczamy stałą całkowania, dla t = 0, stężenie początkowe c_o równe jest pewnej założonej wartości a czyli c_o= a, stąd const = 1/a, czyli:

$$\frac{1}{c} = kt + \frac{1}{a}$$

Sporządzając wykres zależności $\frac{1}{c}$ = f (t) możemy wyznaczyć stałą szybkości reakcji, która jest równa współczynnikowi nachylenia prostej.



Rys.2. Graficzne wyznaczanie stałej szybkości reakcji II rzędu.

Stąd stała szybkości reakcji drugiego rzędu wynosi:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{a - c}{a \cdot c}$$

Jeżeli rozważamy szybkość reakcji względem ubytku stężenia substratu (czyli stężenia tworzącego się produktu) to stałą szybkości wyraża równanie:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a - x)}$$

Jeżeli początkowe stężenia substratów są różne i wynoszą odpowiednio a i b, to równanie kinetyczne określające zależność szybkości reakcji od ubytku stężenia substratów ma postać:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x)$$

stąd stałą szybkości określa równanie:

$$k = \frac{2{,}303}{t(a - b)} \cdot \log \frac{b(a - x)}{a(b - x)}$$

które po przekształceniu przyjmuje postać:

$$\log \frac{b(a - x)}{a(b - x)} = k \cdot \frac{(a - b)}{2{,}303} t$$

Sporządzając wykres zależności $\log \frac{b(a - x)}{a(b - x)}$ od czasu otrzymujemy prostą o równaniu:

$$y = a'x$$

gdzie: $y = \log \frac{b(a - x)}{a(b - x)}$,

$x = t$,

zaś współczynnik kierunkowy prostej (tangens kąta nachylenia prostej) wynosi:

$$a = \frac{k(a - b)}{2{,}303}$$

1.5.Wpływ temperatury

Szybkość reakcji chemicznych, na ogół gwałtownie rośnie ze wzrostem temperatury. Według empirycznych danych wzrost temperatury o 10 K zwiększa szybkość reakcji 2÷4 razy. Liczbę wskazującą, ile razy wzrasta szybkość reakcji po podwyższeniu temperatury o 10 stopni nazywa się współczynnikiem temperaturowym reakcji. Współczynnik ten (α) wyraża się wzorem:

$$\alpha = \frac{k_{T+10K}}{k_T} \quad (8)$$

k_T – stała szybkości reakcji w temperaturze T

k_{T+10} – stała szybkości reakcji w temperaturze T + 10 K

Współczynnik temperaturowy nie jest jednak stały. Zmienia się zależnie od rodzaju reakcji i od temperatury. Im wyższa temperatura, współczynnik jest mniejszy i dąży do jedności.

Współczynnik temperaturowy daje jedynie przybliżony obraz wpływu temperatury na szybkość reakcji.

Bardziej dokładnie zależność tę charakteryzuje równanie Arheniusa:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

k – stała szybkości reakcji,

A – stała charakterystyczna dla danej reakcji,

E_a – energia aktywacji (według Arheniusa – mogą reagować tylko cząsteczki o energii większej od E_a),

R – stała gazowa,

T – temperatura.

Często stosuje się postać logarytmiczną równania Arheniusa:

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \ln A$$

Wzór Arheniusa łatwo jest sprawdzić doświadczalnie wyznaczając stałą szybkości reakcji w różnych temperaturach:

$$\ln k = a - \frac{b}{T}$$

ln k powinien być liniową funkcją 1/T.

1.6. Zadanie i sposób wykonania

1.6.1. Wyznaczanie stałej szybkości zmydlania estru

Szybkość reakcji zmydlania estru:

$$RCOOR_1 + Na^+ + OH^- \rightarrow RCOO^- + Na^+ + R_1OH$$

przebiega wg. równania II – giego rzędu

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x)$$

gdzie: a – początkowe stężenie ługu

b – początkowe stężenie estru

x – ubytek stężenia substratów (estru i OH^-) równy stężeniu powstającego anionu i alkoholu.

Po rozwiązaniu równania kinetycznego (całkując w granicach od t = 0 do t i od x = 0 do x) otrzymujemy wzór na stałą szybkości reakcji:

$$k = \frac{2{,}303}{t(a-b)} \cdot \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

Aby wyliczyć stałą szybkości reakcji zmydlania estru należy, wyznaczyć początkowe stężenie substratów - lugu (a) i estru (b) oraz stężenie produktu (x) w czasie przebiegu reakcji.
Wielkości te można wyznaczyć z pomiarów przewodnictwa.

1.6.2. Wyznaczenie stężenia reagentów z pomiarów przewodnictwa

Wyznaczenie stężenia ługu

Mierzymy przewodnictwo sporządzonego roztworu ługu κ_0, ponieważ:

$$\lambda = 1000\,\frac{\kappa}{c}$$

gdzie, c wyrażone jest val/ $dm^{3,}$ a κ $\{\Omega^{-1}cm^{-1}\}$,

stąd: $$\kappa = 10^{-3} \cdot c \cdot \lambda$$

Dla roztworów nieskończenie rozcieńczonych spełnione jest prawo Kohlrauscha, o niezależnej wędrówce jonów.

Przewodnictwo roztworu nieskończenie rozcieńczonego równe jest sumie przewodnictw równoważnikowych jonów (dodatnich i ujemnych)

$$\lambda_0 = \sum \lambda_{0+} + \sum \lambda_{0-}$$

stąd: $$\kappa_0 = 10^{-3} c \sum \lambda_0 = 10^{-3} c \left(\sum \lambda_{0+} + \sum \lambda_{0-} \right)$$

<u>W chwili początkowej</u> (t = 0) roztwór zawiera tylko jony Na^+ i OH^- o stężeniu określonym jako a.

$$\kappa_0 = 10^{-3} a \sum \lambda_0 = 10^{-3} a (\lambda_{Na+} + \lambda_{OH-})$$

Z tego równania obliczamy wielkość stężenia początkowego, $a_{(NaOH)}$.

Wyznaczenie stężenia x

Od momentu rozpoczęcia reakcji:

$$\mathbf{RCOOR_1 + Na^+ + OH^- \rightarrow RCOO^- + Na^+ + R_1OH}$$

Jony, OH^- (ruchliwe) zostają zastępowane (mniej ruchliwymi) jonami CH_3COO^-.
W dowolnym czasie , $t \neq 0$, ubywa x moli jonów OH^- i równocześnie powstaje x moli CH_3COO^-.
Stąd stężenia poszczególnych jonów wynoszą:

$$\mathbf{C_{Na+} = a\,, \quad C_{OH-} = a - x\,, \quad C_{CH3COO-} = x}$$

Czyli przewodnictwo właściwe wynosi:

$$\kappa_t = 10^{-3}\left[\lambda_{Na+} + (a-x)\lambda_{OH-} + x\lambda_{CH_3COO-}\right] = 10^{-3}\left[\left(\lambda_{Na+} + \lambda_{OH-}\right) + x\left(\lambda_{OH-} - \lambda_{CH_3COO-}\right)\right]$$

Biorąc pod uwagę, że: $10^{-3}\left[\left(\lambda_{Na+} + \lambda_{OH-}\right)\right] = \kappa_0$

i wstawiając: $\left[\left(\lambda_{OH-} - \lambda_{CH_3COO-} = \Delta\lambda\right)\right]$

otrzymujemy: $\kappa_t = \kappa_0 - 10^{-3}\,x\Delta\lambda$

Zatem mierząc κ_t możemy wyliczyć stężenie x (stężenie zmydlonego estru).

Wyznaczenie stężenia (b)

Po zakończeniu reakcji (t = ∞) stężenia odpowiednich jonów wynoszą:

$$\mathbf{C_{Na+} = a\,,} \qquad \mathbf{C_{OH-} = a - b\,,} \qquad \mathbf{C_{CH3COO-} = b}$$

Czyli przewodnictwo właściwe wynosi:

$$\kappa_\infty = 10^{-3}\left[\lambda_{Na+} + (a-b)\lambda_{OH-} + b\lambda_{CH_3COO-}\right] = 10^{-3}\left[\left(\lambda_{Na+} + \lambda_{OH-}\right) + b\left(\lambda_{OH-} - \lambda_{CH_3COO-}\right)\right]$$

$$\kappa_\infty = \kappa_0 - 10^{-3} b\Delta\lambda$$

Równanie to pozwala obliczyć początkowe stężenie estru. Znając stężenie a, b oraz x można wyliczyć z równania kinetycznego stałą szybkości reakcji zmydlania estru, lub wyznaczyć tę wielkość graficznie

1.6.3. Wykonanie ćwiczenia:

2. Napełnić termostat wodą destylowaną i nastawić odpowiednią temp., tak by w naczyńkach pomiarowych uzyskać 298K. Zadaną temperaturę ustawia się przez wciśnięcie przycisku „NAST" na płycie czołowej termostatu oraz nastawienie pokrętłami regulacji żądanej temp., lewym zgrubnie, prawym dokładnie. Termostat ma czujnik poziomu wody i działa wyłącznie wtedy, gdy zgaśnie dioda sygnalizująca brak wody.
3. Uruchomić konduktometr włączając zasilanie i podłączając elektrodę pomiarową.
4. Sprawdzić stałą naczyńka w konduktometrze przez naciśnięcie klawisza pomiaru przewodnictwa, a następnie przez jednoczesne naciśnięcie klawiszy (+) i (–). Stała przewodnictwa powinna wynosić 0,49. W razie potrzeby można ją zmienić przez regulację przyciskami (+) lub (–).
5. Zmierzyć przewodnictwo κ_0 roztworu otrzymanego przez zmieszanie 25cm^3 0,05M roztworu NaOH i 20cm^3 wody.
6. Zmieszać 25cm^3 0,05M roztworu NaOH i 20cm^3 0,4% roztworu octanu etylu. Od tego momentu rozpocząć pomiar czasu.
7. Zmierzyć przewodnictwo κ_t po czasie 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 i 60 minut, licząc od momentu zmieszania roztworów.

8. Po zakończeniu pomiarów κ_t roztwór zagotować pod wyciągiem w zlewce przykrytej szkiełkiem zegarkowym. Po ostudzeniu do temp. 298K zmierzyć κ_∞. Wyniki zebrać w tabeli 1.

Opracowanie wyników:

1. Obliczyć stężenia a, x oraz b ($a = C_{NaOH}$, $b = C_{CH3COOC2H5}$ w chwili 0, $x = C_{CH3COO-}$ w chwili t
Występujące w równaniach wartości przewodnictw granicznych podano w tabeli 2.

Tabela 2. Wartości przewodnictwa granicznego wybranych jonów

jon	λ^0_{298} **[cm^{2}Ω^{-1}val^{-1}]**
Na^+	50,1
OH^-	198,3
CH_3COO^-	40,9

2. Obliczyć wartości stałej szybkości reakcji:
   a) rachunkowo na podstawie podanych w części teoretycznej równań,
   b) graficznie na podstawie wykresu $f(t) = \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$.
3. Porównać średnią wartość stałej szybkości reakcji wyliczone z równań z wartością otrzymaną metodą graficzną.
4. Wyniki zebrać w tabeli 3.

Najważniejsze zagadnienia (pytania)

1. Szybkość reakcji – wzory, definicje.
2. Charakterystyka reakcji I rzędu.
3. Charakterystyka reakcji II rzędu.
4. Równanie Arheniusa.
5. Przewodnictwo, prawo rozcieńczeń Kohlrauscha.
6. Estry, reakcja estryfikacji, zmydlanie estrów.

Literatura

P.W. Atkins, Podstawy chemii fizycznej, PWN, Warszawa 2001,

M. Holtzer, A. Staronka, Chemia fizyczna – wprowadzenie, wyd. AGH, Kraków 2000.

Wykonano w ramach pracy własnej nr 10.10.170.245

Sprawozdanie przygotować wg załączonego wzoru

WYZNACZANIE STAŁEJ SZYBKOŚCI REAKCJI CHEMICZNEJ

Nazwisko: **Imię:**	**Wydział:** **Grupa:** **Zespół:**	**Data:** **Podpis prowadzącego:**

Tabela 1. Wyniki pomiarów przewodnictwa właściwego

t [s]	κ [$\Omega^{-1}cm^{-1}$]
0	κ_0 =
300	
600	
900	
1200	
1800	
2400	
3000	
3600	
	κ_∞ =

Tabela 3. Opracowanie wyników pomiarów

t [s]	x [mol/dm^3]	k [dm^3/mol·s]	$\log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$
0			
300			
600			
900			
1200			
1800			
2400			
3000			
3600			
		$k_{śr\ obl}$=	$k_{z\ wykr}$=

Analiza wyników: