

Anna Jakubowska

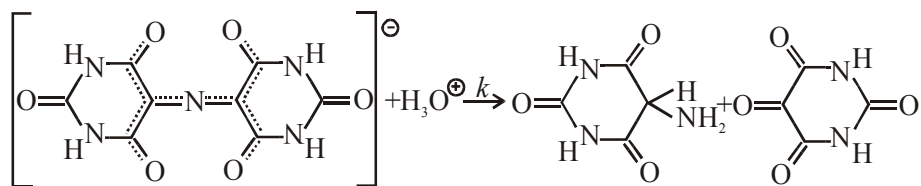
ĆWICZENIE 6

Reakcje chemiczne w roztworach micelarnych

Podstawowe pojęcia: szybkość reakcji, roztwory micelarne, CMC (critical micellization concentration), kataliza micelarna, stała szybkości reakcji, rząd reakcji, reakcja pseudopierwszego rzędu, czas relaksacji, absorbancja

Wstęp

Mureksyd, popularny metalochromowy wskaźnik kompleksometryczny jest solą amonową kwasu purpurowego. W kwaśnych roztworach wodnych anion mureksydowy rozkłada się zgodnie z sumaryczną reakcją



lub w skrócie



gdzie Mu^- , U i A są to odpowiednio: anion mureksydowy, uramil i alloksan.

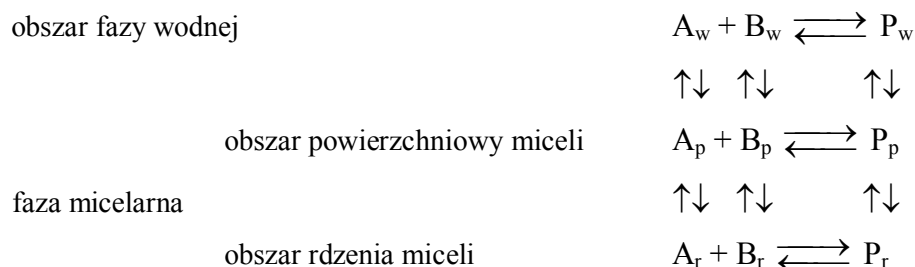
Celem ćwiczenia jest zbadanie kinetyki rozkładu mureksydu: a) w wodzie, b) w wodnym roztworze micelarnym dodecylosiarczanu sodowego $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ (SDS), c) w wodnym roztworze micelarnym bromku cetylotrimetyloamoniowego $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, (CTAB). Szybkość reakcji (1) jest określana na podstawie pomiarów spektrofotometrycznych.

Teoria

Roztwory micelarne powstają w wyniku rozpuszczenia substancji organicznych, których cząsteczki posiadają charakter amfifilowy. Cząsteczki amfifilowe

składają się z jonowej lub nienaładowanej grupy hydrofilowej, oraz niepolarnej grupy hydrofobowej, która jest najczęściej łańcuchem alifatycznym zawierającym więcej niż 8 atomów węgla. Dla stężeń niższych niż CMC (critical micellization concentration) cząsteczki takie występują w roztworze jako monomery, a powyżej CMC agregują tworząc micelle. Powyżej CMC stężenie niezagregowanych monomerów pozostaje stałe.

Obecność micel wpływa na stałe szybkości i stałe równowag wielu reakcji chemicznych zachodzących w roztworach wodnych. Przyczyną jest rozdział reagentów pomiędzy fazę objętościową (czyli fazę wodną) i fazę micelną, z jednoczesnym przebiegiem reakcji w obu fazach. Ogólny schemat reakcji zachodzącej w roztworach micelarnych pomiędzy substratami A i B, prowadzącej do produktu P może być przedstawiony następująco



przy czym stałe szybkości reakcji prostej i odwrotnej w różnych obszarach mogą być różne. Wymiana substratów A i B oraz produktu P pomiędzy obszarami jest szybkim procesem, o kinetyce kontrolowanej przez dyfuzję. Przyjmuje się, że reakcja chemiczna przebiega znacznie wolniej niż procesy wymiany pomiędzy poszczególnymi obszarami.

Klasyczna definicja procesu katalizy obejmuje układy, w których katalizator zmienia stałą szybkości reakcji, nie wpływając na stałą równowagi reakcji. *Kataliza micelarna* obejmuje także procesy, w których ulega zmianie stała równowagi reakcji.

Jeśli szybkość r reakcji



określona jest wzorem

$$r = k[A][B] \quad (3)$$

to reakcja jest reakcją drugiego rzędu. W przypadku gdy jeden z substratów (np. B) występuje w tak dużych ilościach, że jego stężenie nie ulega znaczącym zmianom w czasie przebiegu reakcji ($[B] \approx \text{const}$), wówczas równanie (3) przyjmuje postać

$$r = k_{\text{obs}}[A] \quad (4)$$

gdzie

$$k_{\text{obs}} = k[B] \quad (5)$$

i reakcja jest nazywana reakcją pseudopierwszego rzędu. Szybkość reakcji (pseudo) pierwszego rzędu jest często określana za pomocą czasu relaksacji τ , który jest odwrotnością stałej szybkości k_{obs} , $\tau = 1/k_{\text{obs}}$.

W przypadku reakcji między jonami należy uwzględnić współczynniki aktywności. Rozkład mureksydu w środowisku kwaśnym zachodzi zgodnie z kinetyką drugiego rzędu

$$r = k [\text{Mu}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] f_{\pm}^2 \quad (6)$$

gdzie $f_{\pm}$ to średni jonowy współczynnik aktywności.

W obecności nadmiaru kwasu, $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{Mu}^-]$, wartość $f_{\pm}$ nie zmienia się w czasie przebiegu reakcji. Dlatego kinetyka opisana jest stałą szybkości pseudopierwszego rzędu k_{obs} zgodnie z wzorami

$$r = k_{\text{obs}} [\text{Mu}^-] \quad (7)$$

$$k_{\text{obs}} = k [\text{H}_3\text{O}^+] f_{\pm}^2 \quad (8)$$

W ćwiczeniu wyznacza się k_{obs} dla reakcji (1) rozpadu mureksydu.

Część praktyczna

Metoda

Zmiany stężenia mureksydu podczas jego rozkładu w kwaśnych roztworach bada się spektrofotometrycznie. W roztworach o $\text{pH} \geq 6$ mureksyd jest trwały. W roztworach kwaśnych mureksyd rozkłada się, czemu towarzyszy stopniowe zanikanie jego charakterystycznego czerwono-fioletowego zabarwienia. Postęp reakcji można obserwować poprzez zmiany absorbancji. Ponieważ reakcja

przebiega jako reakcja pseudopierwszego rzędu, to stężenie reagentu maleje wykładniczo i zmiany absorbancji związane z reakcją są opisane zależnością

$$A_t = A_0 e^{-k_{\text{obs}} t} \quad (9)$$

gdzie A_0 to absorbancja początkowa, zaś A_t to absorbancja w chwili t od momentu zapoczątkowania reakcji. Absorbancję początkową A_0 można wyznaczyć z prawa Lamberta-Beera, wiedząc, że molarny współczynnik absorpcji, ϵ dla mureksydu w λ_{maks} wynosi $1,38 \times 10^4 \text{ dm}^3/(\text{mol} \times \text{cm})$ [1].

Zgodnie z tym równaniem absorbancja A po zakończeniu reakcji jest równa zero, $A_\infty = 0$. W przypadku gdy reakcję bada się w roztworze micelarnym, to $A_\infty > 0$, gdyż micelle rozpraszają padające na nie światło. Równanie (9) należy zastąpić równaniem

$$A_t = A_\infty + (A_0 - A_\infty) e^{-k_{\text{obs}} t} \quad (10)$$

które jest stosowane w ćwiczeniu.

Roztwór mureksydu absorbuje światło w zakresie fal o długości 420-660 nm; maksimum absorpcji pojawia się przy $\lambda_{\text{maks}} = 523 \text{ nm}$. Absorbancję roztworu w czasie mierzy się za pomocą spektrofotometru absorpcyjnego na zakres widzialny promieniowania elektromagnetycznego, mierzącego absorbancję w zakresie liczbowym od 0 do 2, z dokładnością $\pm 0,001$.

Odczynniki i aparatura

- mureksyd w stanie stałym
- roztwór SDS o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$
- roztwór CTAB o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$
- roztwór HCl o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$
- spektrofotometr VIS
- 2 kuwety szklane o grubości 1 cm
- 2 pipety automatyczne dozujące objętości: $1,5 \text{ cm}^3$ i $0,2 \text{ cm}^3$
- stoper
- kolba miarowa o pojemności 50 cm^3
- 4 zlewki o pojemności 25 cm^3
- łopatką

Wykonanie ćwiczenia

1. W kolbie miarowej o pojemności 50 cm^3 przygotować roztwór mureksydu o stężeniu $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$.

2. Po przygotowaniu spektrofotometru do pomiarów absorpcji, stosując jako odnośnik wodę, należy odmierzyć pipetą do kuwety pomiarowej $1,5 \text{ cm}^3$ roztworu mureksydu i $1,5 \text{ cm}^3$ wody destylowanej, a następnie dodać $0,2 \text{ cm}^3$ roztworu HCl o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Po zamknięciu przykrywką kuwety, należy: szybko wymieszać (poprzez manualne wytrząsanie) zawartość kuwety, włączyć stoper, umieścić kuwetę w komorze pomiarowej spektrofotometru i rozpocząć pomiar absorpcji w funkcji czasu. Stoperem mierzy się tzw. czas martwy, czyli czas, jaki upłynął od zmieszania roztworów do rejestrowania pomiaru przez przyrząd. Ten czas należy później uwzględnić w obliczeniach.

3. Po opróżnieniu i przemyciu wodą destylowaną kuwety pomiarowej, należy do niej odmierzyć $1,5 \text{ cm}^3$ roztworu mureksydu i $1,5 \text{ cm}^3$ roztworu surfaktantu, a następnie dodać $0,2 \text{ cm}^3$ roztworu HCl o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Po szybkim wymieszaniu zawartości kuwety i włączeniu stopera, dalsze czynności i pomiary przeprowadza się w sposób analogiczny do opisanego w punkcie 2.

Obliczenia

Zlogarytmowanie wzoru (10) daje równanie prostej

$$\ln(A_t - A_\infty) = -k_{\text{obs}}t + \ln(A_0 - A_\infty) \quad (11)$$

której współczynnik kierunkowy wzięty ze znakiem przeciwnym jest równy obserwowanej stałej szybkości reakcji, k_{obs} .

Wykreślić: 1) krzywą kinetyczną, tj. zależność mierzonej absorpcji od czasu, $A = f(t)$; 2) zależność: $\ln(A_t - A_\infty) = f(t)$. Następnie, korzystając ze wzoru (11), oblicza się metodą najmniejszych kwadratów wartość stałej szybkości reakcji, k_{obs} , rozkładu mureksydu w obydwóch badanych roztworach. Wartości k_{obs} należy podać łącznie z odchyleniami standardowymi i odpowiednimi jednostkami.

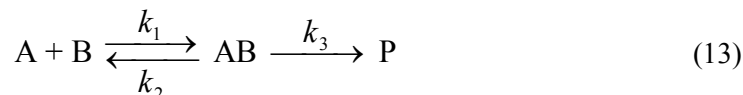
Dyskusja

1. Porównać wartości k_{obs} otrzymane: w wodzie, w wodnym roztworze micelarnym dodecylosiarczanu sodowego $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ (SDS) i w wodnym roztworze micelarnym bromku cetylotrimetyloamoniowego $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ (CTAB). W którym roztworze reakcja rozkładu mureksydu zachodzi najszybciej, a w którym najwolniej? Jak można to zinterpretować?

2. Sumaryczna reakcja



zachodzi wg schematu



Zakładając, że reakcje o stałych szybkości k_1 i k_2 zachodzą szybko, a reakcja o stałej szybkości k_3 przebiega wolno, wyrazić stałą szybkości k dla reakcji (12) za pomocą stałych szybkości k_1 , k_2 , k_3 .

Literatura cytowana

[1] W. Knoche, N. H. Rees, J. Chem. Ed., 61 (1984) 724.

Literatura uzupełniająca

[2] H. Sonntag, *Koloidy*, PWN, Warszawa, 1982, rozdz. 6.2.1.

Zagadnienia dodatkowe

Pojęcie szybkości reakcji oraz czasu relaksacji. Równania kinetyczne; rząd reakcji; stałe szybkości reakcji. Zależność szybkości reakcji od temperatury. Zjawisko absorpcji światła. Roztwory micelarne: budowa micel, CMC i metody jego wyznaczania.

Instrukcja obsługi spektrofotometru U-5100

Włączanie przyrządu

1. Włączyć komputer w trybie „Windows”.
2. Na pulpicie ekranu monitora utworzyć własny folder nazwany swoim nazwiskiem lub imieniem.
3. Włączyć spektrofotometr, uprzednio upewniwszy się, że suwak znajdujący się na lewym boku aparatu jest ustawiony na „Remote”. Odczekać minutę, dwie dla stabilizacji przyrządu.
4. Dwukrotnie kliknąć na ikonę „UV-Solution”, co spowoduje otwarcie programu. Otwiera się aktywne okno programu i następuje proces inicjalizacji, który kończy się, gdy po prawej stronie ekranu pojawi się zielony pasek z napisem „Ready”. Wówczas przyrząd jest gotowy do rozpoczęcia pomiarów.

1. Ustalić parametry pomiaru. W tym celu w oknie głównym ekranu monitora otworzyć menu „Edit”, a z niego wybrać polecenie „Method”. Otworzy się okno, w którym należy odpowiednio wybrać:

- “Measurement” → “Time Scan”,
- “Operator” → “Student”,
- wybrać „on” przy polu „6-cell Mode”

- „Data Mode” → „Abs” (pomiar absorancji),
- „Wavelength” → wybrać żadaną długość fali,
- „Scan Time” → 900 s,
- “Response” → “medium”,
- “Delay” (opóźnienie) – 0,
- długość ścieżki optycznej, „Path length” → wprowadzić 10 mm

- wprowadzić najwyższą i najniższą wartość odpowiednio na osiach Y (absorbancja) i X (czas),
- zaznaczyć pole “Open data processing window after acquisition”

- “Peak Finding: Integration Method” (metoda integracji) → wybrać metodę “Rectangular” (prostokątną),
- “Threshold” (próg detekcji) → wybrać 0.01,
- „Sensitivity” → wybrać 1,
- “Kinetics”: “Start Time” → 0,
 „End Time” → 900 s,
 „K-factor” → 1 sekunda

zaznaczyć wszystkie pola i wybrać „Print all data”.

Po wprowadzeniu powyższych parametrów, zaakceptować je klikając na przycisk „OK”. Gdy po prawej stronie ekranu pojawi się zielony pasek z napisem „Ready”, przyrząd jest gotowy do rozpoczęcia pomiarów.

2. Umieścić kuwetę z roztworem badanym w komorze A i kliknąć na ikonę „Measure”, znajdującą się na pasku narzędziowym z prawej strony ekranu. Po zarejestrowaniu krzywej kinetycznej otwiera się aktywne okno (z pionową kreską) „Data Processing Window” („Time Scan”).
3. Zapisać pomiar (skan) jako zbiór „ASCII Text Files” w utworzonym na początku ćwiczeń folderze. Po zapisaniu, zamknąć krzyżykiem okno z pionową kreską (już bez kolejnego zapisywania). Wykonać kolejny pomiar postępując zgodnie z punktem 2) i 3).

4. Po zakończonych pomiarach pozamykać (bez zapisywania) wszystkie otwarte okna i wyjść z programu „UV-Solution”. Wyłączyć spektrofotometr.

Obliczenia

Otworzyć zbiór z zapisanymi pomiarami, zaznaczyć kolumnę z wartościami absorbancji i kolumnę z wartościami czasu i skopiować je do arkusza kalkulacyjnego programu „Excel”. Po zamianie w liczbach kropek na przecinki, przystąpić do obliczeń.