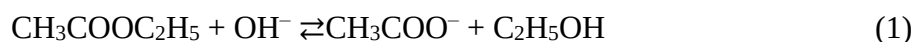


WYZNACZANIE STAŁEJ SZYBKOŚCI REAKCJI ORAZ ENTROPII I ENTALPII AKTYWACJI

Ćwiczenie 13

Zagadnienia: Pojęcie szybkości reakcji, liczby postępu reakcji. Równanie kinetyczne, rzędowość a cząsteczkowość reakcji chemicznej. Wyprowadzenie równania na stałą szybkości reakcji drugiego rzędu, gdy stężenia substratów są jednakowe. Zależność szybkości reakcji od temperatury: równanie Arrheniusa, teoria absolutnych szybkości reakcji Eyringa. Ogólne wiadomości o katalizie, pojęcie katalizatora.

Ćwiczenie polega na wyznaczeniu dla dwóch różnych temperatur stałych szybkości reakcji drugiego rzędu na podstawie pomiarów stężeń reagentów w czasie trwania procesu, a następnie na wyznaczeniu entropii i entalpii aktywacji w oparciu o teorię absolutnych szybkości reakcji Eyringa. Rozpatrzmy reakcję hydrolizy estru etylowego kwasu octowego wodorotlenkami alkalicznymi:



Jest to reakcja odwracalna. Jednak w początkowym okresie dominuje reakcja hydrolizy, której szybkość v jest wprost proporcjonalna do iloczynu stężeń substratów:

$$v = -\frac{d[\text{ester}]}{dt} = -\frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = k_T[\text{ester}][\text{OH}^-] \quad (2)$$

gdzie: $[\text{ester}]$ i $[\text{OH}^-]$ są to aktualne stężenia estru i jonów wodorotlenowych, t – czas trwania reakcji, k_T – stała szybkości reakcji w temperaturze T .

Jeżeli stężenia początkowe substratów są równe i wynoszą c_0 , a przez x oznaczmy stężenie produktu po czasie t , wówczas stężenia substratów po czasie t wynoszą $c_0 - x$ i równanie (2) można zapisać:

$$-\frac{d[c_0 - x]}{dt} = -\frac{dx}{dt} = k_T[c_0 - x]^2 \quad (3)$$

Rozwiązując to równanie uzyskujemy wzór na stałą szybkości reakcji

$$k_T = \frac{1}{c_0 t} \frac{x}{(c_0 - x)} \quad (4)$$

Cząsteczki estru i etanolu, biorące udział w reakcji (1), nie są nośnikami ładunku elektrycznego, natomiast przewodność jonów octanowych CH_3COO^- jest mniejsza od przewodności jonów OH^- . Można więc śledzić przebieg reakcji (1) mierząc przewodność układu, a następnie pomiary te wykorzystać do wyznaczania stałej szybkości reakcji. Jeżeli przyjmiemy, że G_0 jest przewodnością początkową (przewodnością wodorotlenku), natomiast G_∞ – przewodnością po teoretycznym zejściu reakcji do końca zgodnie z (1) (przewodność octanu), wtedy przewodność po czasie t , któremu odpowiada stężenie x produktów, opisuje równanie:

$$G_t = \frac{x}{c_0} G_\infty + \frac{c_0 - x}{c_0} G_0 \quad (5)$$

Równanie to można przekształcić do następujących postaci:

$$\frac{x}{c_0} = \frac{G_0 - G_t}{G_0 - G_\infty} \quad (6)$$

$$\frac{c_0-x}{c_0} = \frac{G_t-G_\infty}{G_0-G_\infty} \quad (7)$$

Dzieląc stronami (6) przez (7) otrzymujemy:

$$\frac{x}{c_0-x} = \frac{G_0-G_t}{G_t-G_\infty} \quad (8)$$

Równanie (4) można teraz zapisać

$$k_T = \frac{1}{c_0 t} \frac{G_0-G_t}{G_t-G_\infty} \quad (9)$$

W równaniu tym występują dwie niewiadome: k_T oraz G_∞ . Bierze się to stąd, że reakcja (1) praktycznie nie zachodzi do końca, lecz dochodzi do stanu równowagi, w którym mamy do czynienia zarówno z substratami jak i produktami reakcji. Dlatego nie można zmierzyć bezpośrednio G_∞ . Trudność tę można ominąć mierząc G_t dla dwóch różnych czasów, a następnie rozwiązując odpowiedni układ równań. Jednak bardziej dokładne wyniki otrzymujemy wykonując większą liczbę pomiarów G_t i analizując je za pomocą metody najmniejszych kwadratów. W tym celu równanie (9) przekształcamy do postaci:

$$G_t = \frac{1}{c_0 k_T} \frac{G_0-G_t}{t} + G_\infty \quad (10)$$

Jeżeli teraz przyjmiemy, że $G_t = y$ oraz $(G_0 - G_t)/t = x$, to otrzymujemy równanie prostej typu $y = ax + b$, gdzie $a = 1/c_0 k_T$, natomiast $b = G_\infty$. Stosując liniową metodę najmniejszych kwadratów można więc obliczyć wartość stałej szybkości reakcji k_T .

Zgodnie z teorią absolutnych szybkości reakcji zależność stałej szybkości reakcji drugiego rzędu od temperatury opisuje równanie:

$$k_T = \kappa \frac{kT}{hc^\circ} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad (11)$$

gdzie: κ jest współczynnikiem transmisji, k – stałą Boltzmanna, h – stałą Plancka, c° – stężeniem standardowym równym 1 [mol/ dm³], $\Delta S^\ddagger$ i $\Delta H^\ddagger$ – odpowiednio entropią i entalpią aktywacji.

Jeżeli znamy stałe szybkości reakcji w dwóch różnych temperaturach (T_1 i T_2) oraz założymy, że $\kappa = 1$ (dla większości reakcji κ przyjmuje wartość bliską 1, wyjątek stanowią reakcje między dwoma atomami oraz niektóre reakcje jednocząsteczkowe), możemy wyznaczyć $\Delta S^\ddagger$ i $\Delta H^\ddagger$. W tym celu przekształcamy równanie (11) do postaci logarytmicznej i zapisujemy odpowiedni układ równań:

$$\ln k_{T_1} = \ln \left(\frac{kT_1}{hc^\circ} \right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT_1} \quad (12)$$

$$\ln k_{T_2} = \ln \left(\frac{k_{T_2}}{hc^\circ} \right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT_2} \quad (13)$$

Rozwiązując te równania otrzymujemy wyrażenia na $\Delta S^\ddagger$ i $\Delta H^\ddagger$:

$$\Delta S^\ddagger = R \ln \left(\frac{hc^\circ k_{T_1}}{k_{T_1}} \right) + \frac{\Delta H^\ddagger}{T_1} \quad (14)$$

$$\Delta H^\ddagger = \frac{RT_1 T_2 \ln \left(\frac{k_{T_1} T_2}{k_{T_2} T_1} \right)}{T_1 - T_2} \quad (15)$$

Wykonanie ćwiczenia

1. Włącz termostat i ustaw temperaturę 30°C
2. Pobierz pipetą automatyczną 40 cm³ roztworu 0.02 M estru i umieść go w zlewce. Następnie taką samą ilość (40 cm³) 0.02M wodorotlenku umieść w kolejnej zlewce.
3. Uruchom konduktometr. Przemyj elektrodę wodą demineralizowaną i umieść ją w roztworze estru.
4. Umieść zlewki z roztworami w termostacie w celu ustabilizowania temperatury.
5. Odczytaj temperaturę po 15 min ogrzewania układów.
6. Wymieszaj delikatnie oba roztwory.
7. Odczytaj G_0 zaraz po wymieszaniu układów.
8. Odczytuj G_t co 3 minuty przez kolejne 30-40 min.
9. Powtórz procedurę w temperaturze 50°C z nowo przygotowanym roztworem estru.

Obliczenia

1. Oblicz stałą szybkości reakcji zgodnie z równaniem 10

Oblicz entalpię, entropię oraz energię aktywacji (entalpie swobodną), gdzie $\Delta G^\ddagger$ jest dana równaniem: $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$

t [s]	G_t [S]	$(G_0 - G_t)/t$ [S · s ⁻¹]
180		
360		
540		
....		
1800		