

Ćwiczenie nr 41

WYZNACZANIE STAŁEJ SZYBKOŚCI REAKCJI I ENERGII AKTYWACJI

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie stałej szybkości reakcji zmydlenia estru etylowego w dwóch różnych temperaturach, oraz obliczenie energii aktywacji tej reakcji.

II. Zagadnienia wprowadzające

1. Definicja szybkości reakcji.
2. Rzędowość i cząsteczkowość reakcji.
3. Wpływ temperatury na szybkość reakcji chemicznej.
4. Równanie Arrheniusa, teoria zderzeń aktywnych, teoria kompleksu aktywnego.

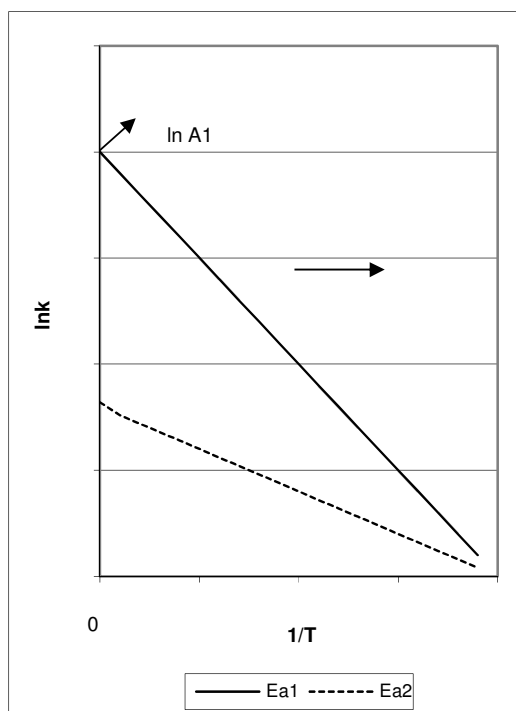
Literatura obowiązkowa:

1. F. Brdička *Podstawy chemii fizycznej*, PWN, 1970.
2. Praca zbiorowa *Chemia fizyczna*, PWN, 2001.
3. E. Szyszko *Instrumentalne metody analityczne*, PZWL, 1971.
4. W. Szczepaniak *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, PWN, 2002.

III. Część teoretyczna

III. 1. Energia aktywacji

Na podstawie licznych doświadczeń stwierdzono, że szybkość większości reakcji chemicznych rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Ponieważ badania nad szybkością reakcji prowadzono od wielu lat, próbowano określić w sposób ilościowy wzrost szybkości reakcji od temperatury. Zauważono między innymi, że dla wielu reakcji chemicznych szybkość reakcji zwiększa się dwukrotnie wraz ze wzrostem temperatury o 10°C (tzw. reguła van't Hoffa). Jednakże zaobserwowano liczne odstępstwa od tej reguły. Badania nad zależnością szybkości reakcji od temperatury doprowadziły w 1872 r. szwedzkiego uczonego Svante Arrheniusa do powiązania stałej szybkości reakcji z temperaturą bezwzględną, w której dana reakcja zachodzi. Wykres $\ln k$ (stałej szybkości reakcji) od odwrotności temperatury bezwzględnej jest linią prostą, której współczynnik kierunkowy jest charakterystyczny dla danej reakcji. (**Rys. 1**).



Rys. 1. Zależność Arrheniusa $\ln k = f(1/T)$ dla różnych wartości energii aktywacji ($E_{a1} > E_{a2}$).

Matematycznie zależność tę można przedstawić jako:



$$\ln k = A + \frac{B}{T} \quad (1)$$

gdzie: A – tzw. czynnik przedwykładniczy, $B = (E_a/R)$, gdzie E_a – energia aktywacji [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$], R – stała gazowa.

Równanie (1) przestawić można w postaci:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

parametr A nazywany jest czynnikiem przedwykładniczym

Równanie Arrheniusa (2) często przestawiane jest w postaci wykładniczej:

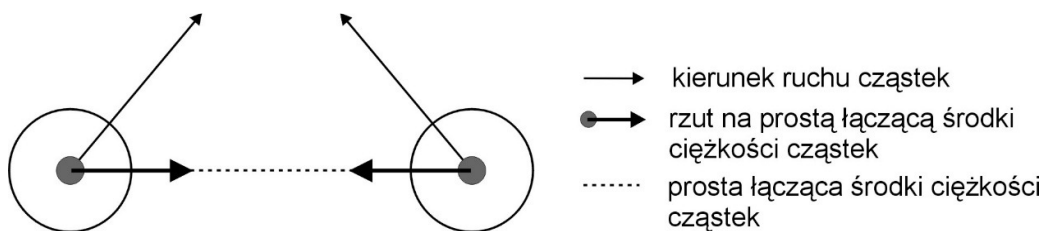
$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (3)$$

Z równania Arrheniusa wynika, że dla reakcji o dużej energii aktywacji szybkość reakcji w dużym stopniu zależy od temperatury. Im mniejsza jest energia aktywacji reakcji, tym jej szybkość w mniejszym stopniu zależy od temperatury. Dla reakcji o $E_a = 0$ szybkość reakcji jest niezależna od temperatury.

III. 2. Interpretacja fizyczna parametrów równania Arrheniusa

III. 2.1. Teoria zderzeń aktywnych

Równanie Arrheniusa pozwala nam zrozumieć tzw. **teoria zderzeń aktywnych**. Teoria ta odnosi się do reakcji przebiegających w fazie gazowej. Zakłada ona, że aby doszło do reakcji, cząsteczki reagentów muszą się ze sobą zderzyć. Jednakże nie każde zderzenie prowadzi do reakcji. Reakcji mogą ulegać jedynie te cząsteczki, których energia kinetyczna ruchu wzdłuż linii łączącej ich środki (w kierunku ich wzajemnego zbliżania) przekroczy pewną wartość minimalną charakterystyczną dla danej reakcji. Energię taką nazywamy *energiją aktywacji* (rys.2).

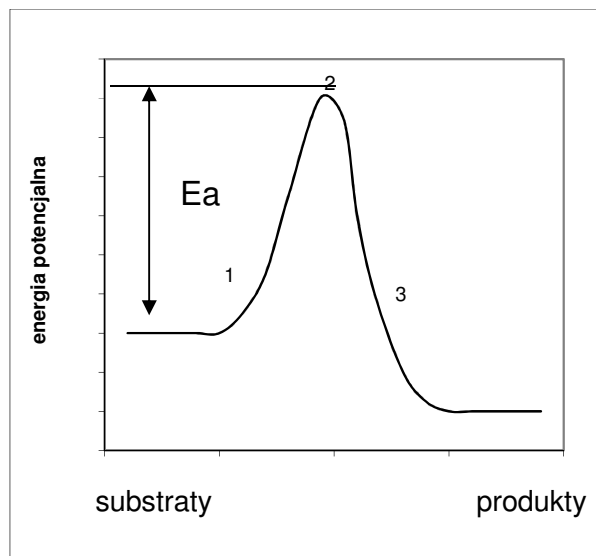


Rys. 2.

Podczas aktu prowadzącego do reakcji chemicznej zachodzi zmiana energii potencjalnej dwóch reagujących za sobą cząstek. Jeśli cząstki substratów znajdują się od siebie w pewnej odległości – nie oddziałują na siebie, ich energia potencjalna jest stała, zależna od rodzaju reagujących substancji. Podczas zbliżania się cząstek do



siebie, w pewnej odległości cząsteczki reagentów zaczynają na siebie oddziaływać. W miarę zbliżania się, ich energia kinetyczna względem siebie rośnie. Jeśli cząsteczki zbliżą się do siebie z dostatecznie dużą energią (zwaną energią aktywacji), następuje rozerwanie wiązań substratów i tworzenie się produktów reakcji. Następnie cząsteczki substratów reakcji oddalają się od siebie – a ich energia maleje, (rys. 3).



Rys. 3. Profil reakcji (zmiana energii potencjalnej dwóch cząsteczek) podczas: 1 – zbliżania się, 2 – zderzenia aktywnego, 3 – tworzenia produktów.


Jeśli stałą proporcjonalności utożsamimy z czynnikiem przedwykładniczym A to równanie przyjmie postać wykładniczego równania Arrheniusa (2).

Wartość A można określić na podstawie teorii kinetycznej gazów lub eksperymentalnie. Okazuje się, że w wielu przypadkach teoretyczne wartości A są większe od tych otrzymanych doświadczalnie. Wyjaśnić to zjawisko można tym, że istnieją reakcje, dla których sam fakt zderzenia o energii równej co najmniej energii aktywacji nie wystarcza, zderzające się cząsteczki muszą wykazywać określoną wzajemną orientację. Dlatego też czynnik przedwykładniczy A otrzymany na podstawie teorii kinetycznej gazów powinien być pomnożony przez *czynnik steryczny* P . Wartość takiego czynnika zawiera się pomiędzy 0 (żadna konfiguracja cząsteczek podczas zderzenia nie prowadzi do reakcji) a 1 (każde zderzenie o energii E_a prowadzi do reakcji).

Istnieją reakcje, dla których współczynnik P ma wartość większą od jedności. Takie zjawisko jest obserwowane np. dla reakcji, w których powstają związki, w których występują wiązania jonowe.



Interpretacja parametrów Arrheniusa przy pomocy teorii zderzeń aktywnych

Do reakcji chemicznej zachodzi na skutek zderzeń cząsteczek substratów.	
Szybkość reakcji jest wprost proporcjonalna do częstości zderzeń cząstek reagentów (Z)	$v \sim Z$
Częstość zderzeń cząsteczek substratów Z jest proporcjonalna do ilości cząsteczek (a tym samym ich stężenia)	$Z \sim [A][B] \Rightarrow v \sim [A][B]$
Jedynie zderzenia o energii równej co najmniej energii aktywacji prowadzą do reakcji chemicznej. Ułamek zderzeń o energii równej lub większej od energii aktywacji (f) możemy obliczyć na podstawie rozkładu Boltzmanna	$f = e^{-E_a/RT}$
Z równania kinetycznego wiemy, że szybkość reakcji można przedstawić przy pomocy wyrażenia	$ \begin{aligned} V &\sim f [A][B] \\ &\downarrow \\ V &\approx e^{-\frac{E_a}{RT}} [A][B] \\ &\implies k \approx e^{-\frac{E_a}{RT}} \\ V &= k [A][B] \end{aligned} $

III. 2.2. Teoria kompleksu aktywnego

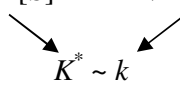
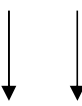
Drugą teorią, na podstawie której można wyjaśnić sens współczynników w równaniu Arrheniusa jest teoria kompleksu aktywnego. Teoria ta opisuje reakcje zachodzące zarówno w fazie gazowej jak i ciekłej.

Wykres przedstawiający energetyczny profil reakcji jest bardzo podobny do wykresu w teorii zderzeń aktywnych. Różnice występują w interpretacji mechanizmu reakcji. W teorii kompleksu aktywnego zakłada się, że podczas zbliżania się do siebie cząsteczek również ich energia rośnie, osiąga maksimum podczas tworzenia się tzw. kompleksu aktywnego (K^A). Kompleks aktywny jest to zespół atomów utworzony z substratów reakcji, z którego mogą powstać produkty reakcji lub odtworzyć się substraty. Aby utworzył się kompleks aktywny cząstki substratów muszą mieć dostateczną energię.

Kompleksu aktywnego nie można wyizolować ze środowiska reakcji.



**Interpretacja parametrów Arrheniusa
przy pomocy teorii kompleksu aktywnego.**

Komplex aktywny K^A znajduje się w stanie równowagi z substratami reakcji $S \rightleftharpoons [A][B]$	$S \leftrightarrow K^A$
Stałą równowagi takiego procesu K^* można wyrazić przy pomocy równania	$K^* = \frac{K^A}{[S]}$
Szybkość reakcji (a więc szybkość tworzenia się produktów) jest proporcjonalna do: <ul style="list-style-type: none"> - stężenia kompleksu aktywnego - stężenia substratów reakcji 	$V \sim [K^A]$ $V \sim K^* [S] \qquad V \sim k [A][B]$ <p style="text-align: center;">  $K^* \sim k$ </p>
Wartość stałej równowagi reakcji możemy powiązać z funkcjami termodynamicznymi (izoterma van't Hoffa) Stałą równowagi kompleksu aktywnego można przedstawić przy pomocy wyrażenia	$K = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$ $K^* = e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}}$ gdzie ΔG^* – swobodna energia aktywacji
Ponieważ $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ W przypadku kompleksu aktywnego $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$ gdzie ΔH^* i ΔS^* oznaczają odpowiednio entalpię i entropię aktywacji	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$ gdzie ΔH^* i ΔS^* oznaczają odpowiednio entalpię i entropię aktywacji
Ponieważ stała szybkości reakcji jest proporcjonalna do stałej kompleksu aktywnego, otrzymujemy po przekształceniach równanie na stałą szybkości reakcji przypominające równanie Arrheniusa. Jeśli czynnik przedwykładniczy A powiążemy z entropią aktywacji, a energią aktywacji z entalpią aktywacji. Wartość entropii aktywacji dostarcza nam pewnych informacji co do wzajemnej orientacji cząsteczek podczas tworzenia kompleksu	$k \approx K^* \Rightarrow k \approx e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} \Rightarrow k \approx e^{-\frac{\Delta H^* - T\Delta S^*}{RT}}$ $k \approx e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}}$ <p style="text-align: center;">  $k = A e^{-E_a/RT}$ </p>



aktywnego. Jeśli cząsteczki muszą posiadać odpowiednią konfigurację podczas zderzenia, wówczas podczas tworzenia się kompleksu aktywnego następuje wzrost uporządkowania w układzie. W takim przypadku entropia aktywacji będzie silnie ujemna, a więc wartość czynnika przedwykładniczego A będzie mała.
($A = e^{\Delta S^*/RT}$).

Teoria kompleksu aktywnego ma tę przewagę nad teorią zderzeń aktywnych, że można ją stosować do opisu reakcji zachodzących zarówno w fazie gazowej jak i ciekłej.



IV Część doświadczalna

A. Aparatura i odczynniki

1. Aparatura:

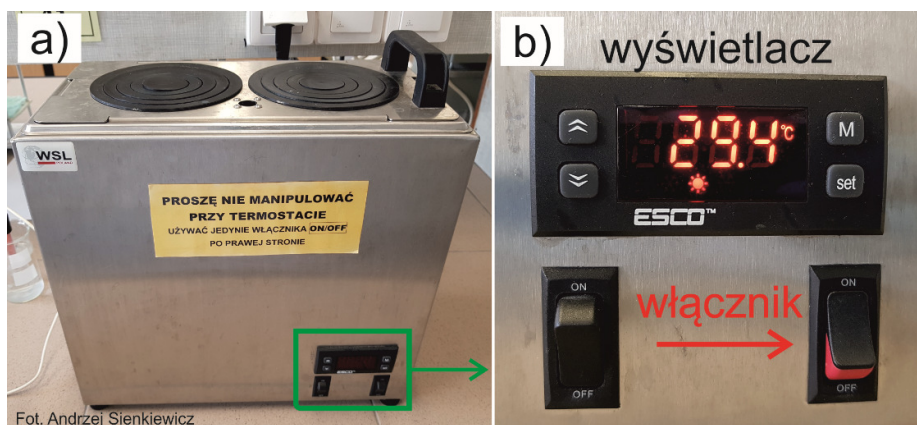
- termostat – 2 szt.
- konduktometry – 2 szt.
- pojemniki szklane o poj. 200 cm³ – 6 szt.,
- pipety 2 cm³,
- pipety miarowe 20 cm³,
- kolby miarowe o poj. 100 cm³,
- cylindry miarowe o poj. 50 cm³ – 2 szt.

2. Odczynniki:

- octan etylu ($M = 88,12 \text{ g/mol}$, $d = 0,90 \text{ g/cm}^3$),
- wodny roztwór NaOH o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$.

B. Przygotowanie termostatu do pracy

Przed przystąpieniem do robienia ćwiczenia uruchamiamy oba termostaty. W tym celu należy włączyć, każdy z termostatów z pomocą włącznika on/off przy wyświetlaczu, a następnie odczekać na ustabilizowanie się temperatury, której wartość jest widoczna na wyświetlaczu.



Rys. 1. Termostat (a). Panel sterowania termostatu (b).

Uwaga! Obydwa termostaty mają ustawione domyślnie właściwe parametry pracy i nie należy ich samodzielnie regulować.

W jednym termostacie pomiar szybkości reakcji zmydlenia estru będzie się odbywał w temperaturze 303 K, zaś w drugim w temperaturze 318 K. Prowadzący zajęcia może zmienić wartości temperatury, wówczas należy odnotować aktualnie panującą w termostacie temperaturę ze wskazań wyświetlacza (rys. 1) lub sondy konduktometru.



C. Sporządzenie roztworów octanu etylu i zasady sodowej do mieszaniny reakcyjnej

Sporządzić trzy roztwory w kolbkach miarowych o pojemności 100 cm³:

1. Wodny roztwór NaOH o stężeniu 0,01 mol/dm³,
2. Wodny roztwór octanu etylu o stężeniu 0,02 mol/dm³
3. Wodny roztwór NaOH o stężeniu 0,02 mol/dm³.

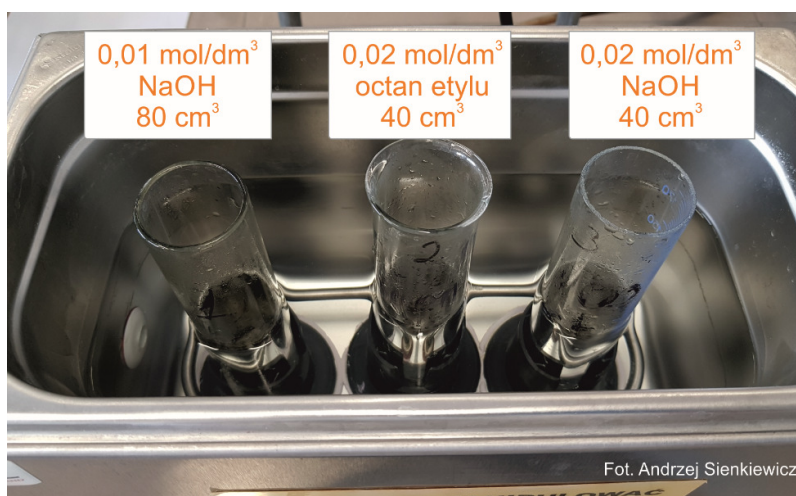
Powyższe roztwory należy przygotować rozcieńczając roztwory wyjściowe opisane w części A.2.

Następnie, do trzech szklanych cylindrów (pojemników) znajdujących się w termostacie należy odmierzyć kolejno:

- Do pierwszego: 80 cm³ wodnego roztworu NaOH o stężeniu 0,01 mol/dm³,
- Do drugiego: 40 cm³ wodnego roztworu octanu etylu o stężeniu 0,02 mol/dm³,
- Do trzeciego: 40 cm³ wodnego roztworu NaOH o stężeniu 0,02 mol/dm³.

Napełnianie cylindrów należy przeprowadzić ze szczególną dbałością o to, by nie wlewać do wnętrza łaźni roztworu zasady.

Cylindry umieścić w termostacie na minimum 30 min. Należy również zamknąć pokrywę termostatu, celem szybszego ogrzania zawartości szklanych pojemników.



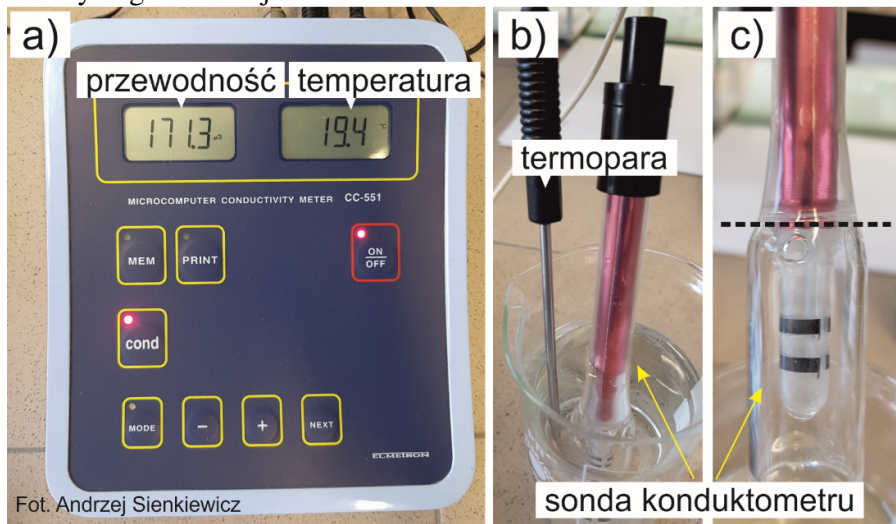
Rys. 2. Wnętrze termostatu ze szklanymi pojemnikami.

Z uwagi na fakt, że pomiar będzie wykonywany w dwóch powtórzeniach, po odmierzeniu 80 cm³ do pierwszego cylindra, należy ponownie wykonać wodny roztwór NaOH o stężeniu 0,01 mol/dm³.



D. Przygotowanie konduktometru do pomiaru

Konduktometr należy podłączyć do sieci i nacisnąć przycisk ON/OFF (znajduje się na przednim panelu pod wyświetlaczem temperatury – rys 3a). Przyrząd nie wymaga kalibracji.



Rys. 3. Panel sterowania konduktometru (a). Termopara (b) i sonda konduktometru (b i c). Czarną przerywaną linią jest zaznaczony minimalny poziom zanurzenia sondy by pomiar przewodności był przeprowadzony właściwie. Jeżeli termopara nie jest zanurzona w badanym roztworze lub nie jest podłączona do konduktometru, wyświetlacz na panelu przednim (a) nie będzie wskazywał rzeczywistej temperatury mieszaniny reakcyjnej!

Przed pierwszym pomiarem należy przepłukać wodą destylowaną z tryskawki sondę konduktometru i termoparę. Płukanie należy wykonać w taki sposób, by strumień wody z tryskawki obmył część sondy „z dwoma czarnymi paskami” (rys 3c). Przed zanurzeniem termopary i sondy konduktometru w badanym roztworze należy je ostrożnie osuszyć ręcznikiem papierowym lub bibułą. W przypadku sondy wystarczy delikatnie dotknąć jej szklaną końcówką do ręcznika papierowego (nie wtykając na siłę ręcznika papierowego do środka szklanej osłonki). Pomiary przewodności należy wykonywać zdejmując jedynie niezbędne elementy pokrywy termostatu wykonane z czarnego tworzywa sztucznego.

E. Badanie przewodnictwa roztworu

- 1) Po ustaleniu się temperatury substratów reakcji (303 K) należy zmierzyć G_0 . Wartość ta równa jest przewodnictwu roztworu NaOH o stężeniu 0,01 mol/dm³ (pojemnik I). Po wykonaniu pomiaru, termoparę i sondę konduktometru należy wyjąć z roztworu, opłukać wodą destylowaną i osuszyć. Tak przygotowaną sondą należy wykonać serię pomiarów w temp. 303 K.
- 2) Całą zawartość pojemnika II wlać do pojemnika III i szybko zamieszać, przyjmując moment wlewania substratów reakcji za $t = 0$ (początek reakcji).



- 3) W tak otrzymanym roztworze zanurzyć sondę pomiarową konduktometru wraz termoparą i odczytać przewodnictwo roztworu dla $t = 2 \text{ min}$ (120 s) licząc od momentu zmieszania roztworów. Odczytując wartość przewodnictwa, szczególną uwagę należy zwrócić na wyświetlaną jednostkę. W trakcie trwania eksperymentu przewodność może zmienić się na tyle, że aparat może automatycznie przełączyć się na przykład z wyświetlania mS na μS . Zanurzone termoparę i sondę konduktometru należy pozostawić w pojemniku nr III, aż do końca eksperymentu.
- 4) Przewodnictwo należy notować początkowo co 2 min (120 s), a kiedy wartości G_t pomiarów zaczną się zmieniać o co raz mniejszą wartość pomiary można wykonywać w odstępach 5 min. (300 s), aż do osiągnięcia stałej wartości G_t w trzech kolejnych pomiarach (G_∞) (minimalna ilość punktów pomiarowych dla każdej z serii wynosi 10, zaleca się zanotowanie 20 – 30 punktów pomiarowych).
- 5) Czynności z punktów 1) – 4) powtórzyć dla temperatury 318 K wykorzystując drugi zestaw pomiarowy. Zaleca się równoczesne przeprowadzenie pomiarów w obu seriach (303 K i 318 K).

F. Opracowanie wyników

Zmydlenie estru etylowego kwasu octowego wodorotlenkami alkalicznymi przebiega według reakcji:



Proces zmydlenia estru etylowego kwasu octowego można śledzić metodą konduktometryczną. W miarę przebiegu reakcji w miejsce jonów wodorotlenowych (o dużym przewodnictwie) pojawiają się jony octanowe (o przewodnictwie nieporównywalnie mniejszym). Tak więc w miarę przebiegu reakcji następuje spadek stężenia jonów OH^- przy jednoczesnym wzroście stężenia jonów octanowych, CH_3COO^- . Z uwagi na to, że przewodnictwo jonów wodorotlenowych jest dużo większe od przewodnictwa jonów octanowych, spadek przewodnictwa jest praktycznie proporcjonalny do ubytku stężenia jonów OH^- .

Dla $t = 0$, a więc kiedy stężenie substratów reakcji jest równe stężeniu roztworów wyjściowych:

$$c_0 = c_{\text{A}^-} \sim G_0 - G_\infty \quad (2)$$

gdzie: c – stężenie jonów wodorotlenowych w roztworze, G_0 – przewodnictwo dla $t = 0$, kiedy jeszcze nie zachodzi reakcja zmydlenia, G_∞ – przewodnictwo mieszaniny reakcyjnej w stanie równowagi (po zakończeniu reakcji)

Po czasie t w roztworze zmniejsza się stężenia jonów OH^- a więc i przewodnictwo roztworu będzie się zmniejszać. Stężenie substratów reakcji w chwili t będzie wynosiło:



$$c = c_0 - x \quad (3)$$

gdzie: x – stężenie przereagowanego substratu.

$$x = c_0 - c \quad (4)$$

ponieważ:

$$c_0 \sim G_0 - G_\infty \quad (4a)$$

$$c \sim G_t - G_\infty \quad (4b)$$

G_t – przewodnictwo roztworu po czasie t .

$$x \sim G_0 - G_t \quad (5)$$

natomiast stężenie substratów w chwili t wynosi:

$$(c_0 - x) \sim (G_t - G_\infty) \quad (6)$$

Reakcja zmydlania estru etylowego kwasu octowego wodorotlenkiem sodu jest reakcją drugiego rzędu. Z równania kinetycznego na szybkość reakcji drugiego rzędu:

$$v = \frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = kc_Ac_B \quad (7)$$

gdzie k – stała szybkości reakcji, c_A, c_B – stężenie substratów reakcji.

Możemy określić wyrażenie na stałą k przy założeniu, że początkowe stężenia substratów są sobie równe ($c_A = c_B$), co ma miejsce w naszym przypadku).

$$k = \frac{1}{c_0 t} \cdot \frac{x}{c_0 - x} \quad (8)$$

Korzystając z równań 5,6 możemy zapisać, że:

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

z równania 9 możemy obliczyć:

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

równanie 10 jest równaniem prostej $y = ax + b$ gdzie: $y = G_t$, $a = \frac{1}{c_0 k}$, $b = G_\infty$, $x = \frac{G_0 - G_t}{t}$. Wykreślając funkcję $G_t = f\left(\frac{G_0 - G_t}{t}\right)$ tg kąta nachylenia prostej pozwala na obliczenie wartości k . Współczynnik kierunkowy prostej opisanej równaniem 10 obliczamy posługując się metodą najmniejszych kwadratów.



W wyżej opisany sposób wyznaczamy wartości k dla reakcji przebiegającej w temp. 303 i 318 K.

Związek stałej szybkości reakcji z temperaturą opisuje równanie Arrheniusa:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (11)$$

gdzie: A – stała równa stałej szybkości reakcji, gdy wszystkie zderzenia są aktywne, E_a – energia aktywacji, R – stała gazowa.

Po zlogarytmowaniu równania 11 otrzymujemy:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (12)$$

Po zróżniczkowaniu równania 12 względem T otrzymamy:

$$\frac{d \ln k}{dT} = -\frac{E_a}{RT^2} \quad (13)$$

a całkując to równanie w granicach temperatur T_1 do T_2 przechodzi ono w wyrażenie:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \quad (14)$$

lub

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \quad (14a)$$

Znając stałe szybkości reakcji k_1 i k_2 w temp. T_1 i T_2 z równania 14 (14a) możemy obliczyć wartość E_a [J/ mol].

Przy obliczeniach należy pamiętać o tym, że mieszając równe objętości roztworów rozcieńcza się każdy dwukrotnie.

Wyniki pomiarów przedstawiamy w tabeli: tabeli 1.

Tab. 1. Wyniki pomiarów.

t [s]	G_t [S]	$\frac{G_0 - G_t}{t} \frac{[S]}{[s]}$	$\text{tg } \alpha = k_1$

We wnioskach należy uwzględnić obliczone wartości stałej szybkości k obliczonej dla eksperymentu w obydwu temperaturach uzupełniając odpowiednim komentarzem, oraz przedstawić wielkość energii aktywacji którą w miarę możliwości należy porównać z danymi literaturowymi.

