

Χημική Κινητική

Αντικείμενο της Χημικής Κινητικής είναι η μελέτη της ταχύτητας μιας αντιδράσεως, ο καθορισμός των παραγόντων που την επηρεάζουν και η εύρεση ποσοτικής έκφρασης για τον κάθε παράγοντα, δηλ. του νόμου της ταχύτητας της αντίδρασης. Επιδίωξη της Χημικής Κινητικής είναι ο προσδιορισμός του μηχανισμού μιας αντιδράσεως σε μοριακό επίπεδο βάσει του νόμου της ταχύτητας.

Για τις απλές αντιδράσεις της μορφής $a' A + b' B + c' C \rightarrow d' D + e' E + f' F$, η ταχύτητα ορίζεται από τις σχέσεις (1) και ο νόμος της ταχύτητας έχει την έκφραση (2)

$$v = -\frac{1}{a'} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b'} \frac{d[B]}{dt} = -\frac{1}{c'} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d'} \frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{e'} \frac{d[E]}{dt} = \frac{1}{f'} \frac{d[F]}{dt} \quad (1)$$

$$v = k[A]^a [B]^b [C]^c, \quad (2)$$

όπου a, b, c είναι ακέραιοι (όχι κατ' ανάγκη ίσοι με τους αντίστοιχους στοιχειομετρικούς συντελεστές, συνήθως ίσοι με 1 ή 2) των οποίων το άθροισμα δίνει την μοριακότητα της αντίδρασης, $[A], [B], [C] \dots$ οι συγκεντρώσεις των συστατικών $A, B, C \dots$ και k μια σταθερά αναλογίας που έχει τις κατάλληλες μονάδες και εξαρτάται κυρίως από τη θερμοκρασία. Συνήθως η εξάρτηση αυτή περιγράφεται από την εξίσωση Arrhenius:

$$k = A \exp \frac{E_a}{RT}, \quad (3)$$

όπου E_a η γραμμομοριακή ενέργεια ενεργοποίησης αντιδρώντων, A ο παράγοντας συχνότητας που έχει σχέση με τις συνθήκες της αντίδρασης και το σχήμα και το μέγεθος των αντιδρώντων, T η θερμοκρασία και R η σταθερά των ιδανικών αερίων.

Στα συνηθέστερα πειράματα η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή για σειρά μετρήσεων όπου μεταβάλλονται οι αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων. Η πορεία της αντίδρασης παρακολουθείται με φυσικοχημική μέτρηση ενός ή περισσότερων αντιδρώντων ή προϊόντων.

Η επεξεργασία μιας σειράς μετρήσεων $y(t)$ ενός μείγματος αντιδραστηρίων σε ορισμένη θερμοκρασία σκοπό έχει τον προσδιορισμό της σταθεράς k και των εκθετών των συγκεντρώσεων. Η ταχύτητα της αντίδρασης είναι γραμμική συνάρτηση της $\frac{dy(t)}{dt}$ γι'αυτό στη

λεγόμενη διαφορική μέθοδο υπολογίζεται η παράγωγος του μετρούμενου μεγέθους y ως προς τον χρόνο. Η μέθοδος προσφέρεται κυρίως για μικρούς χρόνους σε σχέση με την ταχύτητα της αντιδράσεως, δηλ. όσο οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων είναι σχεδόν ίσες με τις αρχικές. Η

$\frac{dy(t)}{dt}$ (δηλ. η κλίση της γραφικής παραστάσεως της y συναρτήσεως του χρόνου) είναι ανάλογη

των συγκεντρώσεων υψωμένων στην κατάλληλη δύναμη και ανάλογη της k . Με σειρά αρχικών συγκεντρώσεων προσδιορίζονται οι εκθέτες και τέλος βρίσκεται η k με αριθμητική

αντικατάσταση σε μια $\frac{dy(t)}{dt}$.

Κατά την μέθοδο της ολοκλήρωσης προβαίνουμε σε ολοκλήρωση της υποτιθέμενης εξίσωσης της ταχύτητας της αντίδρασης λαμβάνοντας υπόψη την κατανάλωση των αντιδρώντων (μείωση των συγκεντρώσεων που επηρεάζουν την ταχύτητα) και τη δημιουργία των προϊόντων στο βαθμό που μετέχουν στην μετρούμενη ποσότητα y . Από σύγκριση της $y(t)$ με τις αναλυτικές εκφράσεις των συγκεντρώσεων συναρτήσει του χρόνου, όπως προκύπτουν από κατάλληλη ολοκλήρωση του νόμου της ταχύτητας, προσδιορίζονται όλοι οι άγνωστοι της εξίσωσης της ταχύτητας σε μια θερμοκρασία.

Ειδικότερα, για αντίδραση πρώτης τάξεως, δηλ. $A \rightarrow X$, έχουμε:

$$v = \frac{d[X]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] = k([A]_0 - [X]) \Rightarrow \frac{d[X]}{[A]_0 - [X]} = k dt \Rightarrow d\ln([A]_0 - [X]) = -d(kt)$$

$$\Rightarrow \ln([A]_0 - [X]) = \ln[A]_0 - kt \quad (4\alpha)$$

$$\Rightarrow [X] = [A]_0(1 - e^{-kt}) \quad (4\beta)$$

Συνήθως θεωρούμε $t_0 = 0$. Αν μια αντίδραση είναι αυτής της μορφής, η τιμές $\ln([A]_0 - [X])$ θα ακολουθούν γραμμική σχέση συναρτήσει του χρόνου, σύμφωνα με την (4α).

Για την περίπτωση διμοριακής αντίδρασης δύο συστατικών A και B όπου $[A]_0 \neq [B]_0$ προκύπτει:

$$v = \frac{d[X]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] \Rightarrow \frac{d[X]}{([A]_0 - [X])([B]_0 - [X])} = k dt$$

$$\Rightarrow \ln \frac{([A]_0 - [X])}{([B]_0 - [X])} = k([A]_0 - [B]_0)t + \ln \frac{[A]_0}{[B]_0} \quad (5\alpha)$$

$$\Rightarrow [X] = [A]_0[B]_0 \frac{1 - e^{kt([A]_0 - [B]_0)}}{[B]_0 - [A]_0 e^{kt([A]_0 - [B]_0)}} \quad (5\beta)$$

Με τη βοήθεια της (5α) μπορούμε να ελέγξουμε αν η αντίδραση είναι δευτέρας τάξεως.

Οδηγίες εκτέλεσης της άσκησης

Σκοπός της μελέτης της αντίδρασης σαπωνοποίησης (αλκαλική υδρόλυση εστέρα, σχέση 6) είναι η επιβεβαίωση της τάξεως της αντιδράσεως και ο προσδιορισμός της ενέργειας ενεργοποίησής της.



Η πρόοδος της αντιδράσεως καταγράφεται με μέτρηση της αγωγιμότητας του μίγματος της αντίδρασης. Η μεταβολή της αγωγιμότητας οφείλεται στην σταδιακή αντικατάσταση OH^- από RCOO^- τα οποία έχουν μικρότερη ιοντική αγωγιμότητα.

Ρυθμίζεται ο συντελεστής αναλογίας του αγωγιμομέτρου σύμφωνα με την τιμή που αναγράφεται στο ηλεκτρόδιο ώστε οι ενδείξεις του οργάνου να αποτελούν μετρήσεις ειδικής αγωγιμότητας (κ) των διαλυμάτων με μονάδες mS cm^{-1} ή $\mu\text{S cm}^{-1}$ ανάλογα με την κλίμακα.

Εκτελούνται σειρές μετρήσεων σε 3 τουλάχιστον θερμοκρασίες οι οποίες διαφέρουν κατά 5°C περίπου. Το δοχείο της αντιδράσεως διατηρείται μέσα στο υδρόλουτρο όσο διαρκούν οι μετρήσεις. Πριν την ανάμιξη των αντιδραστήριων αυτά θερμοστατούνται σε χωριστά δοχεία. Χρησιμοποιείτε έτοιμο διάλυμα NaOH 0.1 M και ετοιμάζετε υδατικό διάλυμα εστέρα αραιώνοντας 0.5 mL σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL . Για την αντίδραση χρησιμοποιούνται 20 mL NaOH και 20 mL διαλύματος εστέρα.

Η αγωγιμότητα του μίγματος της αντίδρασης τη στιγμή της αναμίξεως είναι απαραίτητη μέτρηση, αλλά δεν είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί κάτω από τις συνθήκες της αναμίξεως. Γι' αυτό αραιώνετε 20 mL NaOH με $20\text{ mL H}_2\text{O}$, το μίγμα θερμοστατείται επί μερικά λεπτά και μετά καταγράφεται η αγωγιμότητα του διαλύματος (κ_β). Η μέτρηση πραγματοποιείται με νέο διάλυμα σε κάθε θερμοκρασία στην οποία μελετάται η αντίδραση.

Όταν αναμίξετε τα θερμοστατημένα αντιδραστήρια, μηδενίζετε το χρονόμετρο, τοποθετείτε το ηλεκτρόδιο του αγωγιμομέτρου μέσα στο δοχείο, αναδεύετε ελαφρά και καλύπτετε το δοχείο με μονωτικό υμένιο (parafilm, για να μην αντιδράσει το NaOH με CO_2 του αέρα). Καταγράφετε τιμές ειδικής αγωγιμότητας (κ_i) ανά 30 s μέχρι να διαπιστώσετε την ολοκλήρωση της αντίδρασης από το γεγονός ότι δεν παρατηρούνται πλέον μεταβολές στην αγωγιμότητα.

Οδηγίες επεξεργασίας της άσκησης

Για κάθε θερμοκρασία κατασκευάζετε πίνακα με στήλες: $t(\text{min})$, $\kappa_t(\text{mS cm}^{-1})$, $x(\text{M})$, y_1 , y_2 , y , όπου $x = [\text{X}] = (\kappa_\beta - \kappa_t)/\Delta l$, $y_1 = \ln(\alpha - x)$, $y_2 = \ln(\beta - x)$ και $y = \ln[(\alpha - x)/(\beta - x)] = y_1 - y_2$. Σε άλλο πίνακα τοποθετούνται οι εξής τιμές για όσες θερμοκρασίες μετρηθούν: θ ($^{\circ}\text{C}$), Σl ($\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$), Δl ($\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$), κ_β (mS cm^{-1}), κ_α (mS cm^{-1}), β (M), α (M), k ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$), T (K), T^{-1} (K^{-1}), $\ln k$, όπου $\Sigma l = l_{\text{Na}} + l_{\text{OH}} = [198 + 3.7(\theta/^{\circ}\text{C} - 18)] \text{mS cm}^{-1} \text{M}^{-1}$ και $\Delta l = l_{\text{OH}} - l_{\text{οξέος}} = [135 + 2.1(\theta/^{\circ}\text{C} - 18)] \text{mS cm}^{-1} \text{M}^{-1}$, $\kappa_\beta = \kappa_t(t=0)$, $\kappa_\alpha = \kappa_t(t=\infty)$, $\beta = [\text{B}]_0 = \kappa_\beta/\Sigma l$, $\alpha = [\text{A}]_0 = (\kappa_\beta - \kappa_\alpha)/\Delta l$.

Κατασκευάζετε 5 διαγράμματα:

α) $\kappa(t, \theta) = f(t)$, όπου αντιπαραβάλλονται οι μετρήσεις των διαφορετικών θερμοκρασιών και προσδιορίζεται γραφικά η τιμή κ_α για κάθε θερμοκρασία (σύγκρ. Σχήμα 1).

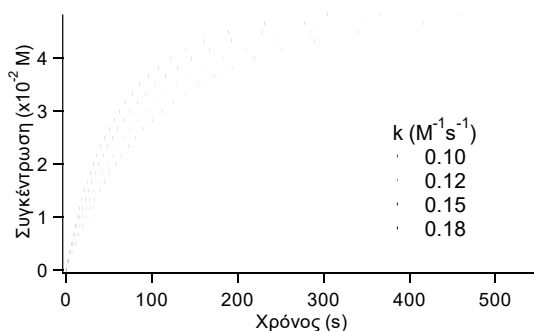
β) $y_1(t, \theta) = f(t)$ (προαιρετικά) και

γ) $y_2(t, \theta) = f(t)$, (προαιρετικά) όπου πρέπει να φαίνεται η απόκλιση από την γραμμική σχέση των δεδομένων.

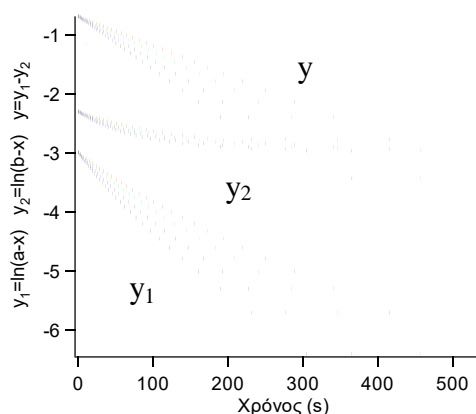
δ) $y(t, \theta) = f(t)$, όπου πρέπει να φαίνεται η γραμμική σχέση των δεδομένων· χρησιμοποιούμε την μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων για να υπολογίσουμε τις κλίσεις των ευθειών οι οποίες είναι ίσες με $k(\alpha - \beta)$ απ' όπου προκύπτουν οι τιμές της σταθεράς ταχύτητας (k) της αντίδρασης (βλ. Σχήμα 2) [Σημείωση: κατά τον υπολογισμό λαμβάνουμε υπόψη μόνο τα πρώτα 10 – 20 σημεία για τα οποία τα σχετικά σφάλματα είναι μικρότερα και η απόκλιση από την ευθεία δεν είναι συστηματική, αλλά τυχαία. Δεν λαμβάνονται υπόψη σε καμιά περίπτωση σημεία στα οποία δεν μπορεί να υπολογιστεί ο λογάριθμος.].

ε) $\ln k = f(1/T)$, όπου τα δεδομένα πρέπει να περιγράφονται από την σχέση του Arrhenius

$\ln k = \ln A - E_a/RT$ και από την κλίση υπολογίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) της αντιδράσεως.



Σχήμα 1: Συγκέντρωση προϊόντος



Σχήμα 2: Λογαριθμικές παραστάσεις