



Πολυτεχνείο Κρήτης- Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ, 4^ο Εξάμηνο

Κινητική μελέτη ομογενών αντιδράσεων

3^η Εργαστηριακή Άσκηση

Ομάδα Ε

Ημερομηνία : 27 Μαρτίου 2019

Μέλη: Ευαγγέλου Παναγιώτης Α.Μ. 2017050109

Ολύμπιος Πέτρος Α.Μ. 2017050107

Χατζηαθανασίου Χρύσω Α.Μ. 2017050111

Κανναβιάς Χρύσανθος Α.Μ. 2017050104



ΣΚΟΠΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

Σκοπός της συγκεκριμένης εργαστηριακής άσκησης είναι να υπολογιστεί η άγνωστη συγκέντρωση οπτικά ενεργής ουσίας (καλαμοσάκχαρο, $C_{12}H_{22}O_{11}$) και να μελετηθεί η κινητική της αντίδρασης υδρόλυσης του καλαμοσακχάρου, μέσω της οποίας θα υπολογιστεί η σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

Η χημική κινητική μιας αντίδρασης μελετάει την ταχύτητα της αντίδρασης και τους παράγοντες που την επηρεάζουν, καθώς αναζητά ποσοτικές εκφράσεις για τον κάθε παράγοντα. Ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης είναι η μεταβολή της συγκέντρωσης των συστατικών μιας ένωσης προς την μονάδα του χρόνου. Η εξίσωση που δείχνει την εξάρτηση της ταχύτητας (ρυθμού) της αντίδρασης από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων είναι η εξής:

$$r = k f([C_1], [C_2], \dots, [C_i])$$

Από την παραπάνω γενική μορφή και με βάση τον ορισμό προκύπτει η εξής ακριβής σχέση:

$$r = \frac{dC}{dt} [=] \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \text{s}}$$

r: ρυθμός αντίδρασης

C: συγκέντρωση του αντιδρώντος

Σύμφωνα με τον Arrhenius, η κινητική σταθερά k μιας αντίδρασης αυξάνει πάντα με την αύξηση της θερμοκρασίας και εκφράζεται με την σχέση:

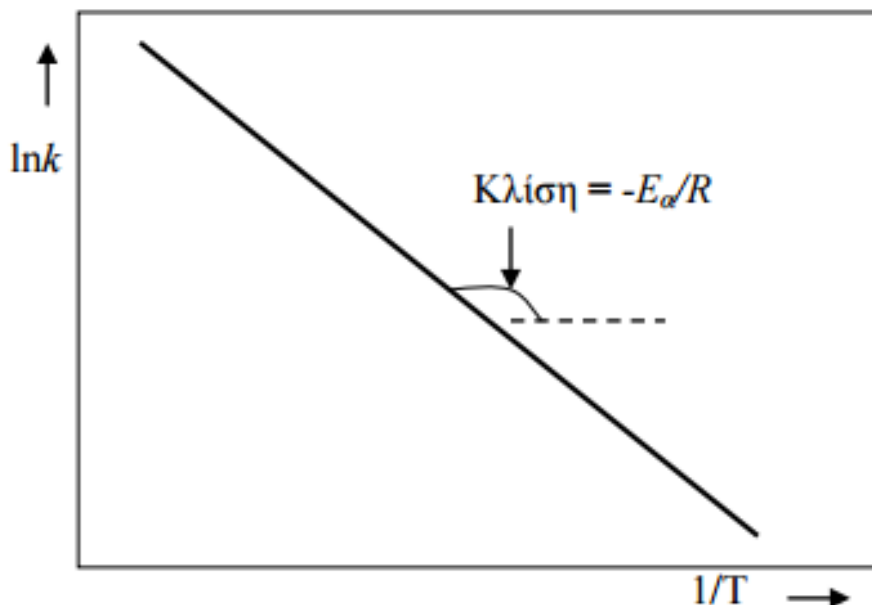
$$k = k^0 \exp(-E_a/RT)$$

E_a : ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης

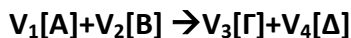
k^0 : προεκθετικός παράγοντας σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης

Από την εξίσωση του Arrhenius προκύπτει το διάγραμμα Arrhenius, το οποίο σε γραφική παράσταση του λογαρίθμου της κινητικής σταθεράς ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας δίνει ευθεία γραμμή με κλίση $-E_a/R$.

Διάγραμμα Arrhenius



Για μια τυπική αντίδραση, όπου τα A και B αντιδρούν για να παράγουν Γ και Δ, με βάση την στοιχειομετρία, η αντίδραση παίρνει την εξής μορφή:



V_1, V_2, V_3, V_4 : στοιχειομετρικοί συντελεστές της αντίδρασης

Όταν τα αντιδρώντα δεν εμπλέκονται στην κινητική έκφραση, η κινητική εξίσωση παίρνει την απλή μορφή:

$$r = k[A]^a[B]^b$$

Για την παραπάνω αντίδραση ισχύει ότι ο ρυθμός της είναι α' τάξης ως προς το A και β' τάξης ως προς το B, ενώ η συνολική τάξη της αντίδρασης είναι $\alpha + \beta$.

Μηχανισμός της αντίδρασης είναι τα βήματα που ακολουθεί η αντίδραση, ώστε τα αντιδρώντα να μεταβούν στα προϊόντα. Τα βήματα αυτά ονομάζονται στοιχειώδεις αντιδράσεις ή ενδιάμεσα στάδια και το σύνολό τους αποτελεί το μηχανισμό της αντίδρασης.

Αν σε μια χημική αντίδραση δεν μεταβληθούν οι συνθήκες της, τότε θα επιτευχθεί θερμοδυναμική ισορροπία όπου και εμφανίζεται η σταθερά ισορροπίας K_a . Η σταθερά ισορροπίας $K_a (= k_1/k_2)$ ορίζεται ως το πηλίκο των κινητικών σταθερών της πρόδρομης προς την αμφίδρομη αντίδραση.

$$K_a = K_a^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_R^0}{RT}\right)$$

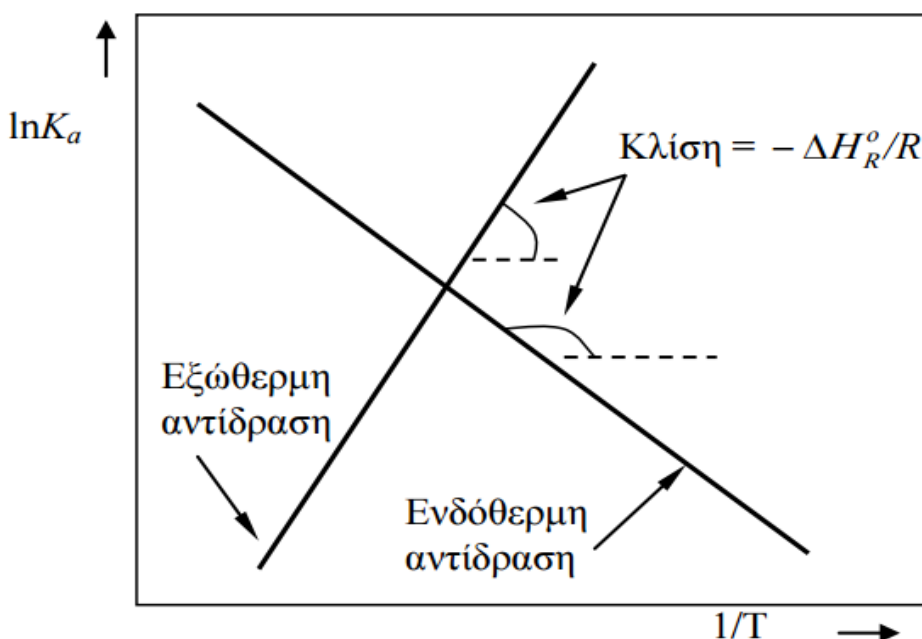
$\Delta H = (E_1 - E_2)$: θερμοτονισμός της αντίδρασης που αφορά την ισορροπία μιας χημικής αντίδρασης.

Ακόμη ένας επιστήμονας που ασχολήθηκε με την μελέτη της κινητικής των χημικών αντιδράσεων ήταν ο Van't Hoff, ο οποίος κατέληξε στην ακόλουθη εξίσωση:

$$\ln \frac{K_a(T_2)}{K_a(T_1)} = -\frac{\Delta H_R^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

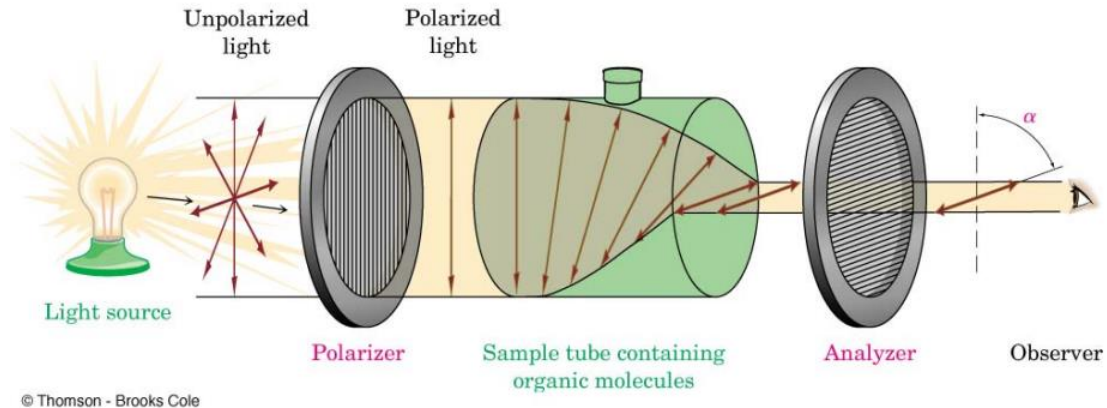
Για την εύρεση του ΔH_R^0 μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την παραπάνω εξίσωση ή το διάγραμμα του Van't Hoff.

Διάγραμμα Van't Hoff



Πολωσίμετρο

Το πολωσίμετρο είναι όργανο που χρησιμεύει για την μελέτη της πόλωσης και την μέτρηση της γωνίας στροφής του επιπέδου ταλάντωσης του πολωμένου φωτός. Με την χρήση του πολωσίμετρου το μονοχρωματικό φως μετατρέπεται σε γραμμικά πολωμένο φως το οποίο υφίσταται διπλή διάθλαση.



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ:

Για την εκτέλεση του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν τα εξής σκεύη-όργανα:

- Πολωσίμετρο
- Κωνικές φιάλες
- Ογκομετρικές φιάλες των 100 ml
- Σιφώνια
- Πουάρ
- Χρονόμετρο
- Υδροχλωρικό οξύ 2M
- Καλαμοσάκχαρο (ζάχαρη)

Διαδικασία πειράματος

Μέρος Α: Παρασκευή διαλύματος καλαμοσακχάρου 20%w/v, 10%w/v, 5%w/v.

Αρχικά, μας δόθηκαν 20 gr ζάχαρης σε ποτήρι ζέσεως τα οποία ζυγίστηκαν από τον εργαστηριακό βοηθό. Ακολούθως, προσθέσαμε περίπου 50ml απιονισμένου νερού και αναδεύαμε μέχρι να διαλυθεί η ζάχαρη. Μεταφέραμε το διάλυμα που είχε προκύψει σε ογκομετρική φιάλη των 100ml. Ξεπλύθηκαν 2-3 φορές με μικρές ποσότητες απιονισμένου νερού σε ποτήρι ζέσεως προκειμένου να μεταφερθεί όλη η ποσότητα της ζάχαρης που τυχόν να είχε απομείνει στα τοιχώματα του ποτηριού. Εν συνεχεία, προστέθηκε αυτή η ποσότητα στην ογκομετρική φιάλη όπου και αναδεύτηκε. Ύστερα, συμπληρώσαμε με απιονισμένο νερό μέχρι την χαραγή της ογκομετρικής φιάλης. Πήραμε 50 ml διαλύματος καλαμοσάκχαρου 20% w/v και τοποθετήθηκαν σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml. Προσθέσαμε απιονισμένο νερό μέχρι την χαραγή και αναδεύαμε. Μετά, πήραμε 50 ml διαλύματος καλαμοσάκχαρου 10% w/v και το τοποθετήσαμε σε ογκομετρική φιάλη των 100ml ενώ, στη συνέχεια, προσθέσαμε

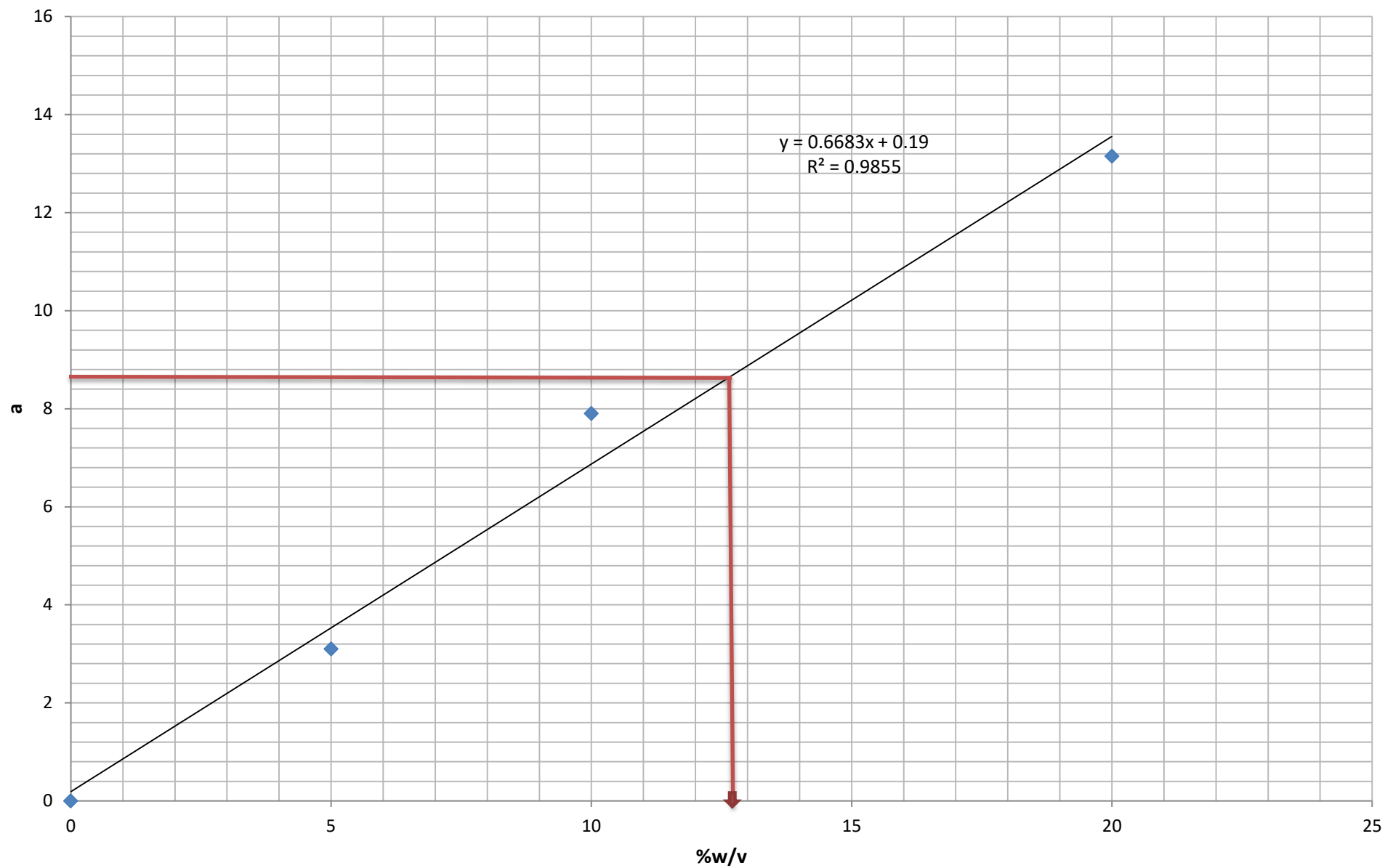
απιονισμένο νερό μέχρι την χαραγή και αναδεύαμε. Τέλος, μετρήθηκε η γωνία στροφής των εξής διαλυμάτων: 0% w/v, 5% w/v, 10% w/v, 20% w/v και άγνωστο διάλυμα.

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

% w/v	α
Τυφλό	$0,0^0$
5	$3,10^0$
10	$7,90^0$
20	$13,15^0$
Άγνωστο διάλυμα	$8,35^0$

ΠΙΝΑΚΑΣ 1

Από τα πειραματικά δεδομένα του πίνακα 1 κατασκευάστηκε το παρακάτω διάγραμμα βαθμονόμησης του πολωσιμέτρου. Από το διάγραμμα αυτό θα υπολογιστεί γραφικά η περιεκτικότητα του διαλύματος άγνωστης συγκέντρωσης σε καλαμοσάκχαρο. Η περιεκτικότητα σε καλαμοσάκχαρο του διαλύματος άγνωστης συγκέντρωσης βρέθηκε 12,8 %w/v.



Διάγραμμα 1: καμπύλη βαθμονόμησης του πολωσίμετρου

Μέρος Β: Υδρόλυση καλαμοσακχάρου.

Πρώτα, μεταφέρθηκαν 25 ml διαλύματος 20% w/v σε ποτήρι ζέσεως των 100ml και μετά προστέθηκαν 25 ml διαλύματος HCL 2M και αναδεύαμε. Συνεχίζοντας, θέσαμε σε λειτουργία το χρονόμετρο και μεταφέραμε μέρος του διαλύματος στην κυψελίδα του πολωσίμετρο. Έπειτα, μετρήθηκε η γωνία στροφής και σημειώθηκε ο χρόνος. Το παραπάνω βήμα επαναλήφθηκε κάθε 5 λεπτά μέχρι να συμπληρωθούν 30 λεπτά. Τελειώνοντας, αδειάσαμε το διάλυμα της κυψελίδας και μας δόθηκε από τους εργαστηριακούς βοηθούς το $\alpha_{\infty} = -0,2^{\circ}$.

Θεωρώντας ότι η αντίδραση είναι αμφίδρομη και α' τάξης και προς τις δύο κατευθύνσεις με κινητικούς συντελεστές k_1 και k_{-1} αποδεικνύεται ότι ισχύει η σχέση

$$\ln \frac{C_{A,0} - C_{A,\infty}}{C_A - C_{A,\infty}} = (k_1 + k_{-1})t = kt \text{ όπου } k = k_1 + k_{-1}$$

$C_{A,0}$ και $C_{A,\infty}$: η συγκέντρωση του αντιδρώντος συστατικού κατά την έναρξη της αντίδρασης και μετά την επίτευξη της ισορροπίας αντίστοιχα. Στην περίπτωση που μας δίνεται η δυνατότητα σε ένα αντιδρών μίγμα να μετράμε την τιμή μιας φυσικής ιδιότητας όπως της γωνίας στροφής η οποία είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του αντιδρώντος του συστατικού τότε η παραπάνω σχέση μετασχηματίζεται απλά στην:

$$\ln \frac{a_0 - a_{\infty}}{a - a_{\infty}} = kt$$

Όπου a_0 και a_{∞} οι τιμές της στροφικής ικανότητας πριν την έναρξη και μετά το τέλος της αντίδρασης (τέλος αντίδρασης εννοούμε την κατάσταση ισορροπίας αυτής), αντίστοιχα.

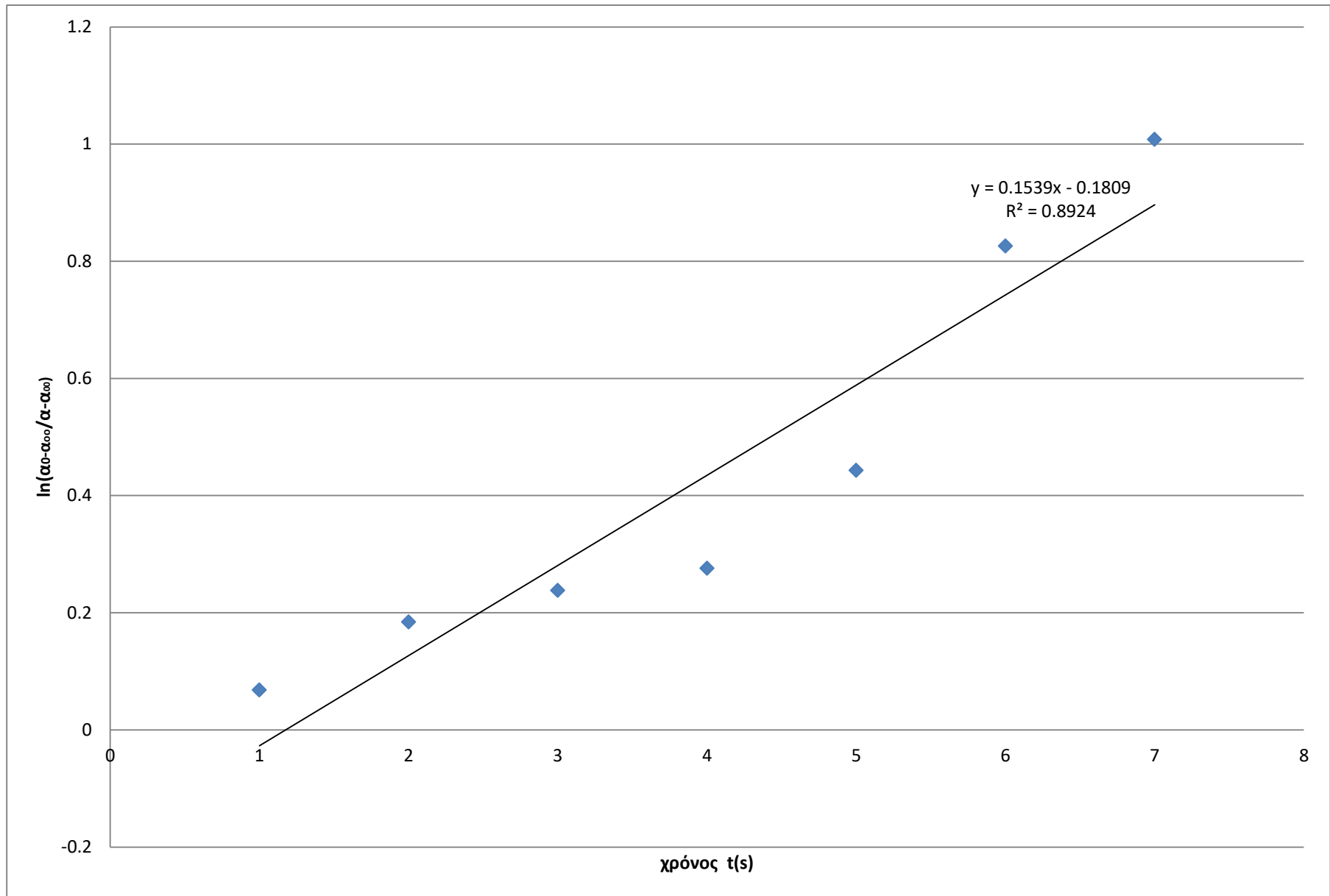
t(s)	A
$a_0=0$	7,90° (10% w/v)
1,51	6,45°
5,35	5,75°
10,07	5,10°
15,43	5,00°
20,55	4,80°
26,18	4,10°
29,35	3,50°
a_∞	-0,2°

ΠΙΝΑΚΑΣ 2

t(s)	$\ln \frac{a_0 - a_\infty}{a - a_\infty}$
1,51	0,197
5,35	0,308
10,07	0,424
15,43	0,443
20,55	0,482
26,18	0,633
29,35	0,784

ΠΙΝΑΚΑΣ 3

Αφού επεξεργαστήκαμε τις πειραματικές μας μετρήσεις κατασκευάσαμε το διάγραμμα από όπου υπολογίσαμε την σταθερά k του Arrhenius χρησιμοποιώντας την κλίση της καλύτερης ευθείας. Στην περίπτωση μας, την εξίσωση $y=0,1539x-0,1809$ από όπου εύκολα διαπιστώνουμε, από την κλίση της ευθείας, ότι η σταθερά $k=0,1539$



Διάγραμμα 2: υπολογισμός της σταθεράς k

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με την πάροδο του χρόνου παρατηρήσαμε ότι η γωνία στροφής μειώνεται σταδιακά. Μετά το πέρας της αντίδρασης, η γωνία στρέψης γίνεται αρνητική. Αυτό δικαιολογείται, αφού το καλαμοσάκχαρο σε όξινο περιβάλλον (διάλυμα HCl) είναι δεξιόστροφη ουσία, ενώ το προϊόν της αντίδρασης είναι αριστερόστροφη. Με την αύξηση της συγκέντρωσης αυξάνεται και η γωνία στρέψης. Γίνεται αντιληπτό ότι το k εξαρτάται από τη θερμοκρασία και από τη διαφορά ενθαλπίας του συστήματος.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Εργαστηριακές ασκήσεις Φυσικοχημείας.
- Ιωάννης Γεντεκάκης, 2010, Φυσικές διεργασίες ανάλυση και σχεδιασμός, εκδόσεις κλειδάριθμος Ιωάννης Γεντεκάκης, 2010.