

## ZALEŻNOŚĆ STAŁEJ SZYBKOŚCI REAKCJI OD TEMPERATURY

## WSTĘP

Szybkość reakcji drugiego rzędu:



zależy od stężenia substratów  $A$  oraz  $B$

$$v = k'[A][B] \quad (2)$$

Gdy jednym z reagentów jest rozpuszczalnik (np.  $A$ ), jego stężenie w czasie reakcji praktycznie się nie zmienia, czyli  $[A] = \text{const.}$ , można więc włączyć wartość  $[A]$  do stałej szybkości:

$$v = k[B] \quad \text{gdzie} \quad k = k'[A] \quad (3)$$

Reakcje tego typu nazywa się **reakcjami pseudopierwszorzędownymi**, posiadającymi rozwiązanie takie jak reakcje pierwszorzędowe:

$$\ln \frac{[B]_0}{[B]} = k \cdot t \quad (4)$$

gdzie  $[B]_0$  oznacza początkowe stężenie substratu  $B$ .

Reakcją omawianego typu jest reakcja chlorku kwasowego z alkoholem, gdy rozpuszczalnikiem jest alkohol:



Przebieg tego typu reakcji można wygodnie śledzić przez pomiar przewodnictwa elektrycznego  $G$  (lub oporu  $R$ ) roztworu w czasie trwania procesu, które jest z dobrym przybliżeniem proporcjonalne do ilości ładunków, czyli również do stężenia  $\text{HCl}$ :

$$G \sim [\text{HCl}] \quad (6)$$

Stężenie substratu,  $[B] = [\text{RCOCl}]$ , równe jest w danej chwili trwania procesu:

$$[B] = [\text{HCl}]_\infty - [\text{HCl}] \quad (7)$$

gdzie  $[\text{HCl}]_\infty$  oznacza stężenie  $\text{HCl}$  w chwili, gdy cała ilość chlorku kwasowego przereaguje, czyli po zakończeniu reakcji.

Równania (6) oraz (7) prowadzą do zależności:

$$[B] \sim (G_\infty - G) \quad (8)$$

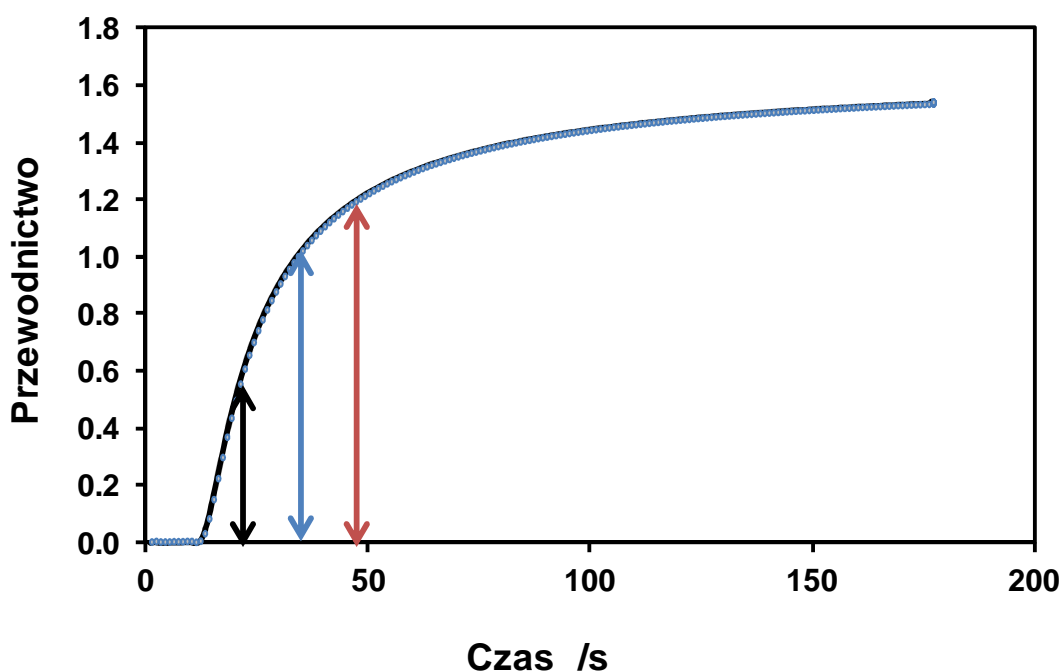
Wobec tego równanie kinetyczne (4) przyjmuje postać:

$$\ln \frac{G_{\infty}}{G_{\infty} - G} = k \cdot t \quad (9)$$

**Wyjaśnienie:**

Zmiana przewodnictwa mierzonego w trakcie reakcji chemicznych przetwarzane są za pomocą przetwornika na sygnał napięciowy, który mierzony jest za pomocą miernika Metex podłączonego do PC. Wartość potencjału jest więc proporcjonalna do wartości mierzonego przewodnictwa.

Zależność zmiany potencjału od czasu przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1 Zależność przewodnictwa roztworu od czasu podczas trwania metanolizy chlorku benzoilu

Ze względu na proporcjonalność zmian wysokości  $h$  na krzywej do przewodnictwa, równanie (9) przyjmuje postać:

$$\ln \frac{h_{\infty}}{h_{\infty} - h} = k \cdot t \quad (10)$$

Stała szybkości reakcji  $k$ , zależy od temperatury zgodnie z równaniem Arrhenius'a:

$$k = z \cdot e^{-\frac{E^{\#}}{RT}} \quad (11)$$

gdzie  $E^\ddagger$  oznacza energię aktywacji.

Równanie to można napisać w postaci:

$$\ln k = a - \frac{b}{T} \quad (12)$$

gdzie:

$$b = \frac{E^\ddagger}{R} \quad (13)$$

## CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest opisanie zależności stałej szybkości reakcji chlorku benzoilu z metanolem od temperatury.

## APARATURA

- Komputer.
- Miernik Metex.
- Konduktometr (np. OH-102/1).
- Ultratermostat (np. U-1.)
- Mieszadło bezsilnikowe i mieszadło magnetyczne (dipol).
- Termometr elektroniczny.
- Elektrody miedziane.
- Pipeta automatyczna.
- Penseta.

## SZKŁO

- Naczynie reakcyjne termostatowane.
- Zlewki 50 ml, 100 ml.
- Strzykawka (10 ml) z igłą.

## ODCZYNNIKI

- Metanol.
- Roztwór chlorku benzoilu ( $C_6H_5COCl$ ) w benzenie  $5 \text{ mol dm}^{-3}$ .

## WYKONANIE ĆWICZENIA

Zależność przewodnictwa od czasu reakcji mierzona jest za pomocą elektrod miedzianych podłączonych do konduktometru który przez wyjście analogowe podłączony jest do miernika uniwersalnego METEX. Miernik mierzy potencjał (którego wartość jest proporcjonalna do mierzonego przewodnictwa układu) jest rejestrowany za pomocą programu ScopeView. Naczynie z mieszaniną reakcyjną jest termostatowane, a temperatura odczytywana za pomocą termometru elektronicznego zanurzonego w naczynku pomiarowym.

1. Uruchomić komputer.
2. Uruchomić program METEX SCOPEVIEW znajdujący się na pulpicie oraz miernik METEX.
3. W programie METEX SCOPEVIEW
  - nacisnąć przycisk POWER w celu sprawdzenia komunikacji z miernikiem (program powinien zacząć rejestrować wskazania miernika).
  - następnie nacisnąć przycisk SCOPE w celu uruchomienia panelu sterującego układem.
  - ustawić odpowiedni zakres potencjałów (pomiędzy 0 i 2 V).
  - nadać nazwę plikowi przed rozpoczęciem pomiaru (naciskając przycisk RECORD)
  - nacisnąć przycisk SCOPE w celu uruchomienia panelu rejestrującego
  - rozpoczęcie rejestracji pomiaru następuje po naciśnięciu przycisku RUN, a zakończenie po naciśnięciu przycisku STOP
  - **Postępować zgodnie z instrukcją obsługi programu znajdującą się przy ćwiczeniu i wskazaniami prowadzącego.**

#### 4. Nastawić potrzebną temperaturę na termostacie

Pomiary wykonać dla temperatur bliskich 25, 30, 35, 40, 45 °C.

(Konduktometr OH 102/1 powinien pracować w pozycji „Range” 15 mS.)

5. Przy pomocy strzykawki z igłą wlać do naczynka reakcyjnego 10 cm<sup>3</sup> metanolu i włączyć mieszanie (50 obr/min.),
6. Po ustaleniu się temperatury w naczynku reakcyjnym, odczekać ok. pół minuty i uruchomić rejestrację pomiaru naciskając przycisk RUN.
7. Pobrać za pomocą pipety automatycznej 0,2 cm<sup>3</sup> roztworu chlorku benzoilu (5 mol dm<sup>-3</sup>) w benzenie i wprowadzić do naczynka reakcyjnego. Zarejestrować krzywą zależności potencjału od czasu,
8. Po uzyskaniu stałej wartości potencjału ok.(2.0 V) zakończyć pomiar naciskając przycisk STOP.
9. Przygotować układ do przeprowadzenia reakcji w kolejnej temperaturze,  
tzn. **przemycić naczynko, elektrody i termometr metanolem,**

#### **UWAGA!**

- nie wylewać roztworu do zlewu pod wyciągiem,
- przed wylaniem roztworu należy pincetą wyjąć mieszadło (dipol),
- dokładnych instrukcji obsługi aparatury udzieli prowadzący ćwiczenia.

#### **OPRACOWANIE WYNIKÓW**

1. Wykreślić krzywe zależności potencjału/przewodnictwa od czasu trwania reakcji.
2. Wyznaczyć z krzywych  $G = f(t)$  wartości  $h$  oraz  $t$  dla kilku (minimum trzech) punktów. Punkty wybrać z wzrastającego fragmentu krzywej zależności potencjału/przewodnictwa od czasu.
3. Wyznaczyć wartości stałej szybkości i uśrednić dla każdej temperatury.
4. Sporządzić wykres zależności logarytmu stałej szybkości reakcji od odwrotności temperatury
5. Korzystając z regresji liniowej w oparciu o równanie Arrhenius'a wyznaczyć współczynniki opisujące zależność temperaturową stałej szybkości reakcji.(12)
6. Z równania (13) wyznaczyć energię aktywacji reakcji .

Wzór tabeli i schematu opracowania

..... Wdział		..... Data wykonywania ćwiczenia:
..... Kierunek Studia niestacjonarne	..... Imię i Nazwisko studenta	
Nr grupy: .....	..... Nr ćwiczenia:	..... Nazwisko Prowadzącego:
Nr zespołu: .....		

1. Temat ćwiczenia:
2. Cel ćwiczenia:
3. Pomiary:
4. Obliczenia:
5. Wykresy:
6. Wnioski:

Template