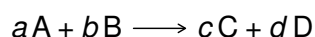


KINETYKA JODOWANIA ACETONU KATALIZOWANEGO JONAMI WODOROWYMI

Wstęp teoretyczny

Podstawowe zagadnienia kinetyki chemicznej reakcji prostych

Kinetyka chemiczna zajmuje się wyznaczaniem szybkości reakcji, znajdowaniem czynników wpływających na jej szybkość oraz ustalaniem mechanizmu reakcji chemicznej. Dla reakcji typu:



szybkość reakcji można zdefiniować poprzez zmianę stężenia produktów lub substratów w czasie:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Na szybkość reakcji wpływa stężenie wprowadzonych substratów, temperatura oraz dodatek katalizatorów.

W przypadku gdy reakcja chemiczna zachodzi według prostego jednoetapowego mechanizmu zależność szybkości od stężenia substratów opisuje wzór nazywany równaniem kinetycznym reakcji:

$$v = k \cdot [A]^{n_1} \cdot [B]^{n_2}$$

gdzie k oznacza stałą szybkości reakcji, a n_1 i n_2 to cząstkowe rzędowości reakcji odpowiednio ze względu na reagent A i B. Całkowity rząd reakcji jest równy sumie cząstkowych rzędowości reakcji. Może on być liczbą całkowitą dodatnią lub ujemną, ale może też przyjmować wartości ułamkowe. Najczęstszymi reakcjami chemicznymi w praktyce są reakcje pierwszego i drugiego rzędu.

W przypadku prostej reakcji $A \longrightarrow B$ jej równanie kinetyczne może mieć postać (c oznacza stężenie substratu A):

- gdzie jest to reakcja rzędu zerowego: $-\frac{dc}{dt} = k c^0$
- gdzie jest to reakcja rzędu pierwszego: $-\frac{dc}{dt} = k c^1$
- gdzie jest to reakcja rzędu drugiego: $-\frac{dc}{dt} = k c^2$
- gdzie jest to reakcja rzędu trzeciego: $-\frac{dc}{dt} = k c^3$

Scalkowaną postać równania kinetycznego wykorzystuje się do graficznego wyznaczenia stałej szybkości:

- gdzie jest to reakcja rzędu zerowego: $c = c_0 - k t$

b) gdy jest to reakcja rzędu pierwszego: $\ln c = \ln c_0 - k t$

c) gdy jest to reakcja rzędu drugiego: $\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k t$

d) gdy jest to reakcja rzędu trzeciego: $\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_0^2} + 2k t$

Z podanych zależności wynika, że w odpowiednim układzie współrzędnych są one zależnościami prostoliniowymi i wystarczy znaleźć ich współczynnik kierunkowy, żeby powiązać go z wartością stałej szybkości. Warto zauważyć, że wymiar stałej szybkości zależy od rzędowości reakcji. Wartość stałej szybkości powiązana też jest z czasem połowicznej przemiany $\tau_{1/2}$, czyli czasem potrzebnym do przereagowania połowy początkowej ilości substratu:

a) gdy jest to reakcja rzędu zerowego: $\tau_{1/2} = \frac{c_0}{2k}$

b) gdy jest to reakcja rzędu pierwszego: $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

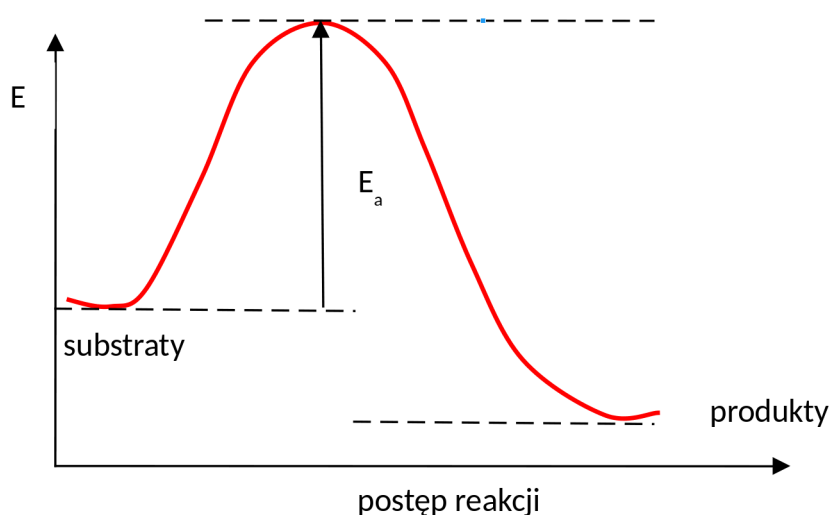
c) gdy jest to reakcja rzędu drugiego: $\tau_{1/2} = \frac{1}{k c_0}$

d) gdy jest to reakcja rzędu trzeciego: $\tau_{1/2} = \frac{3}{2k c_0^2}$

Stała szybkości zależy wykładniczo od temperatury. W sposób przybliżony opisuje to reguła van't Hoffa, która mówi, że wzrost temperatury o 10 °C powoduje dwukrotny wzrost wartości stałej szybkości reakcji. Dokładną zależność stałej szybkości od temperatury eksperymentalnie wyznaczył Arrhenius, jako:

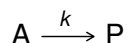
$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R T}}$$

gdzie A to tzw. czynnik przedwykładniczy, E_a to energia aktywacji, a R to stała gazowa. Energia aktywacji to bariera energetyczna, którą muszą pokonać substraty, aby doszło do przegrupowania ich cząsteczek i utworzenia produktu. W sposób schematyczny ilustruje to poniższy rysunek:



Katalizatory to substancje, które zmieniają mechanizm reakcji chemicznej. Wynikiem tego jest obniżenie energii aktywacji procesu i w konsekwencji zwiększenie szybkości reakcji. Katalizatory wpływają silnie na wzrost szybkości reakcji już w stężeniach niewspółmiernie małych w stosunku do substratów. Nie ulegają zużyciu w trakcie reakcji i nie występują w jej równaniu. Przeważnie nie zmieniają rzędowości reakcji chemicznych. Znane są jedynie nieliczne reakcje rzędu pierwszego, które w obecności katalizatora stają się reakcjami rzędu drugiego.

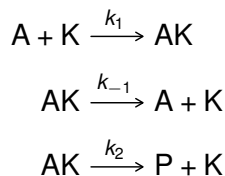
W przypadku jednocząsteczkowej reakcji rozkładu cząsteczek A na produkt P zachodzącej w jednofazowym układzie w jednym etapie:



szybkość reakcji dana jest wzorem:

$$-\frac{dc}{dt} = k c$$

gdzie c oznacza stężenie substratu w czasie t , a k to stała szybkości tej reakcji. Gdy rozważana reakcja przebiega z udziałem katalizatora K jej mechanizm można przedstawić jako:



gdzie AK oznacza cząsteczkę powstałą z połączenia A i K. Równanie kinetyczne sprowadza się wówczas do postaci:

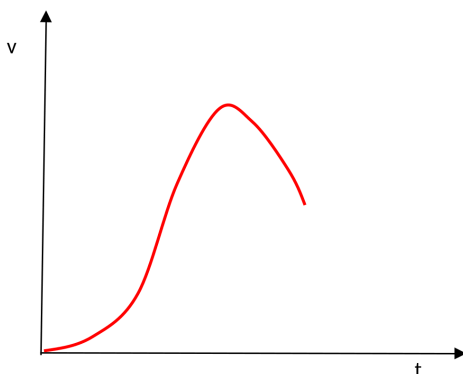
$$-\frac{dc}{dt} = \frac{k_2 c c_k^0}{K_m + c}$$

gdzie $K_m = (k_{-1} + k_2) / k_1$. Z równania tego wynika, że szybkość jednorodnych reakcji katalitycznych jest wprost proporcjonalna do stężenia katalizatora. Zgadza się to z danymi doświadczalnymi.

Kinetyka reakcji autokatalitycznych

Specjalnym przypadkiem reakcji katalitycznych są reakcje autokatalityczne, w których rolę katalizatora pełni jeden z produktów reakcji. Procesy autokatalityczne zachodzą więc przy zmiennym stężeniu katalizatora. W miarę nagromadzenia się katalizującego produktu szybkość reakcji autokatalitycznej wzrasta do pewnego momentu uwarunkowanego stężeniem substratów. Na początku szybkość reakcji wzrasta na skutek zwiększania się stężenia katalizatora. Następujący jednakże ubytek substratów sprawia, że w pewnym momencie szybkość reakcji zaczyna spadać. W konsekwencji ustala się pewne maksimum szybkości, po przekroczeniu którego szybkość maleje. Szybkość reakcji autokatalitycznej zależy bardzo wyraźnie od stosunku początkowego stężenia katalizatora do początkowego stężenia substratu. Jeżeli początkowe stężenie katalizatora jest mniejsze niż początkowe stężenie substratu, to czas potrzebny do osiągnięcia maksimum szybkości reakcji jest relatywnie długi. W przypadku odwrotnej relacji między początkowymi stężeniami katalizatora i substratu przebieg reakcji autokatalitycznej jest podobny do przebiegu zwykłej reakcji drugiego rzędu.

Zmianę szybkości reakcji autokatalitycznej od czasu reakcji przedstawia poniższy wykres:



Ogólnie równanie kinetyczne reakcji autokatalitycznych ma postać:

$$-\frac{dc}{dt} = (k_1 + k_2 c_k^p) c^n$$

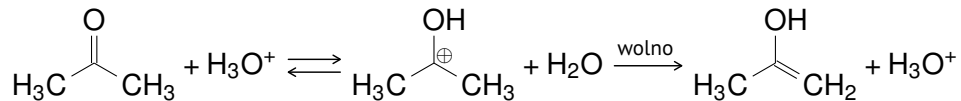
gdzie k_1 i k_2 są stałymi szybkości reakcji przebiegającej odpowiednio bez katalizatora i z udziałem katalizatora, p jest liczbą cząsteczek produktu uczestniczących w elementarnej przemianie katalitycznej, n jest rzędem reakcji, a c i c_k są stężeniami odpowiednio substratu i katalizatora. Najczęstszym przypadkiem jest, gdy p jest równe jeden, a stała szybkości reakcji biegnącej bez udziału katalizatora jest znikomo mała w porównaniu z reakcją katalizowaną. Jest to autokataliza prosta, a jej równanie sprowadza się do:

$$-\frac{dc}{dt} = k c_k c^n$$

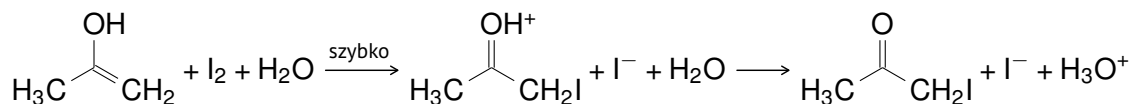
Mechanizm i kinetyka jodowania acetonu katalizowanego jonami wodorowymi

Celem ćwiczenia jest eksperymentalne wyznaczenie stałej szybkości reakcji jodowania acetonu na podstawie zależności stężenia nieprzereagowanego jodu od czasu. W środowisku kwaśnym reakcja jodowania acetonu przebiega w dwóch etapach:

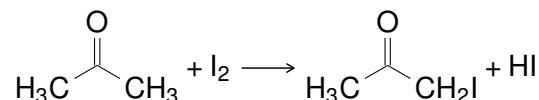
(1)



(2)



co sumarycznie można przedstawić jako:



Szybkość reakcji jest uzależniona od najwolniejszego etapu, czyli w tym przypadku etapu powstawania enolu (nienasyconego alkoholu), który ostatecznie decyduje o całej kinetyce reakcji. Jak wynika z równań (1) i (2), w wyniku reakcji jednego mola acetonu, jednego mola jodu i jednego mola jonów hydroniowych powstaje jeden mol jodoacetonu, jeden mol jonów jodkowych oraz dwa mole jonów hydroniowych. Powstające jony hydroniowe pełnią rolę katalizatora w reakcji (1) i dlatego reakcję jodowania acetonu zalicza się do reakcji autokatalitycznych. Jodowanie acetonu inicjuje niewielki dodatek kwasu do mieszaniny reakcyjnej. Reakcja ta przebiega zgodnie z kinetyką drugiego rzędu. Jej szybkość nie zależy od stężenia jodu, natomiast jest proporcjonalna do stężenia jonów hydroniowych oraz acetonu. Równanie kinetyczne jodowania acetonu można zatem przedstawić w postaci:

$$-\frac{dc_{\text{Ac}}}{dt} = k c_{\text{Ac}} c_{\text{H}^+} = k (c_{\text{Ac}}^0 - c_t) (c_{\text{H}^+}^0 + c_t)$$

gdzie c_{Ac} , c_{H^+} , c_t oznaczają odpowiednio stężenie acetonu, stężenie jonów hydroniowych oraz stężenie jodoacetonu po czasie t , a c_{Ac}^0 i $c_{\text{H}^+}^0$ to początkowe stężenie acetonu oraz początkowe stężenie jonów hydroniowych.

Po scałkowaniu równanie to przyjmuje postać:

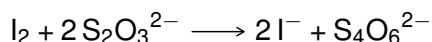
$$\frac{1}{c_{\text{Ac}}^0 + c_{\text{H}^+}^0} \ln \frac{c_{\text{Ac}}^0 (c_{\text{H}^+}^0 + c_t)}{c_{\text{H}^+}^0 (c_{\text{Ac}}^0 - c_t)} = k t$$

i jego graficzne przedstawienie w postaci:

$$\frac{1}{c_{\text{Ac}}^0 + c_{\text{H}^+}^0} \ln \frac{c_{\text{Ac}}^0 (c_{\text{H}^+}^0 + c_t)}{c_{\text{H}^+}^0 (c_{\text{Ac}}^0 - c_t)} = f(t)$$

umożliwia wyznaczenie stałej szybkości jodowania acetonu jako współczynnika kierunkowego prostej $y = ax$.

Stężenie jodoacetonu, tożsamy ze stężeniem przereagowanego jodu, znajduje się poprzez potencjometryczne miareczkowanie jodu mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu. Reakcja miareczkowania przebiega zgodnie z równaniem:



Miareczkowanie przeprowadza się po zahamowaniu reakcji poprzez dodanie do mieszaniny reakcyjnej wodorowęglanu sodu.

Wykonanie ćwiczenia

Szkło laboratoryjne i aparatura:

- kolba miarowa 100 cm³
- kubeczki do miareczkowania (7 szt.)
- pipety jednomiarowe 10 cm³ (4 szt.)
- pipeta jednomiarowa 1 cm³
- pipeta wielomiarowa 5 cm³
- stoper
- titrator automatyczny do miareczkowania potencjometrycznego

Odczynniki:

- aceton
- 1 M HCl
- 0,04 M I₂ w KI
- 0,1 M NaHCO₃
- 0,01 M Na₂S₂O₃ do miareczkowania

Sposób postępowania:

- Bezpośrednio do kubeczka do miareczkowania przenieść pipetą jednomiarową 1 cm³ roztworu J₂ i rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości ok. 60 cm³ (skorzystać z podziałki miarowej na ścianie kubeczka). Zmiareczkować próbkę mianowanym roztworem Na₂S₂O₃ posługując się titratorem automatycznym (instrukcja obsługi urządzenia znajduje się na stole laboratoryjnym). Wynik miareczkowania przyjąć jako zawartość jodu dla $t = 0$.
- Posługując się pipetami jednomiarowymi do kolby miarowej o pojemności 100 cm³ przenieść 10 cm³ roztworu J₂ oraz 10 cm³ roztworu HCl. Rozcieńczyć wstępnie wodą destylowaną do poziomu o ok. 10 cm³ poniżej kreski miarowej.

- Przygotować 6 kubeczków do miareczkowania nalewając do nich po 10 cm³ roztworu NaHCO₃.
- Dodać do mieszaniny reakcyjnej pipetą uzgodnioną z prowadzącym objętość acetonu (1 - 3 cm³) i szybko dopełnić wodą destylowaną do kreski. **W momencie rozpoczęcia dodawania acetonu uruchomić stoper.** Zawartość kolby energicznie wymieszać.
- Po upływie 5, 15, 30, 45, 60 oraz 75 minut biegu reakcji pobrać pipetą jednomiarową 10 cm³ mieszaniny reakcyjnej i natychmiast przenieść do przygotowanego kubeczka z roztworem NaHCO₃ celem zahamowania reakcji. Próbkę miareczkować mianowanym roztworem Na₂S₂O₃ zgodnie z opisem powyżej.

Opracowanie wyników

- Obliczyć początkowe stężenie jodu, acetonu i jonów hydroniowych w mieszaninie reakcyjnej.
- Na podstawie wyników miareczkowania obliczyć stężenie jodoacetonu w pobieranych próbkach (jest ono równe stężeniu przereagowanego jodu). Wyniki zestawzić w tabeli:

t / min	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} / \text{cm}^3$	$c_{\text{I}_2} / \text{M}$	c_t / M	$C = \frac{1}{c_{\text{Ac}}^0 + c_{\text{H}^+}^0} \ln \frac{c_{\text{Ac}}^0 (c_{\text{H}^+}^0 + c_t)}{c_{\text{H}^+}^0 (c_{\text{Ac}}^0 - c_t)} / \text{M}^{-1}$

- Narysować zależność $C = f(t)$ i za pomocą regresji liniowej opartej na metodzie najmniejszych kwadratów wyznaczyć stałą szybkości reakcji. Podać jej wartość wraz z niepewnością i jednostką.

Zagadnienia do opracowania

- Szybkość reakcji chemicznej, stała szybkości, rząd reakcji.
- Równanie kinetyczne dla reakcji rzędu drugiego, graficzne wyznaczanie stałej szybkości.
- Kinetyka jednorodnych reakcji katalitycznych typu $A \xrightarrow{k} P$
- Kinetyka reakcji autokatalitycznych.
- Mechanizm i kinetyka reakcji jodowania acetonu.
- Potencjometryczne oznaczanie stężenia jodu.

Literatura

- P. W. Atkins, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 2007.
- K. Pigoń, Z. Ruziewicz, Chemia fizyczna. Tom 1, PWN, Warszawa 2005.