

Energia aktywacji jodowania acetonu

ćwiczenie nr 8

opracowała dr B. Nowicka, aktualizacja D. Waliszewski

Zakres zagadnień obowiązujących do ćwiczenia

1. Cząsteczkowość i rzędowość reakcji chemicznych
2. Równania kinetyczne reakcji rzędu pierwszego i drugiego
3. Metody wyznaczania rzędowości reakcji
4. Reakcje odwracalne, następcze i równoległe
5. Wpływ temperatury i katalizatora na szybkość reakcji
6. Teoria aktywnych zderzeń i aktywnego kompleksu

Literatura

1. K. Pigoń, Z. Ruziewicz, *Chemia Fizyczna*, PWN, Warszawa
2. A. Bielański i in. (red.), *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa
3. P.W. Atkins, *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa
4. A. Molski, *Wprowadzenie do kinetyki chemicznej*, WNT, Warszawa
5. J. Woźnicka, H. Piekarski (red.), *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej*, Wydawnictwo UŁ, Łódź

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie stałych szybkości reakcji jodowania acetonu k_{293} i k_{303} w obecności kwasu solnego w dwóch temperaturach ($T_1 = 293$ K i $T_2 = 303$ K) oraz obliczenie energii aktywacji badanej reakcji.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Układ pomiarowy

Układ pomiarowy składa się z dwóch ultratermostatów oraz zestawu biuret półautomatycznych.

Odczynniki chemiczne i sprzęt laboratoryjny:

roztwory: I_2 ($c = 0,1$ mol dm^{-3}) i $NaHCO_3$ ($c = 0,1$ mol dm^{-3}), mianowane roztwory: $Na_2S_2O_3$ ($c = 0,01$ mol dm^{-3}) i HCl ($c = 0,96$ mol dm^{-3})

2 kolby miarowe (250 cm^3), 2 kolby stożkowe (100 cm^3), 2 zlewki (250 cm^3), pipeta miarowa (25 cm^3), pipeta (5 cm^3), 2 pipety (2 cm^3), 3 pipety (25 cm^3).

Wykonanie ćwiczenia i przedstawienie wyników pomiarów

Zastosowana w ćwiczeniu metoda pomiarowa polega na bezpośrednim pobraniu próbek roztworu z kolby reakcyjnej i oznaczeniu stężenia jodu przez miareczkowanie mianowanym roztworem tiosiarcznanu sodu. Wyniki miareczkowania umożliwiają obliczenie stężenia produktu.

1. Do dwóch kolb miarowych o pojemności 250 cm^3 wlać po 25 cm^3 roztworu I_2 oraz po 30 cm^3 kwasu solnego. Mieszaniny rozcieńczyć wodą destylowaną do poziomu około 3 cm poniżej kreski.
2. Kolby umieścić w termostatach o różnych temperaturach: $T_1 = 293$ K i $T_2 = 303$ K.
3. Przygotować dwie kolby (100 cm^3) i do każdej z nich wlać po 25 cm^3 roztworu $NaHCO_3$.
4. Po ustaleniu się temperatury w pierwszym termostacie (około 20 minut), wyjąć kolbę miarową, dodać 2 cm^3 acetonu (moment rozpoczęcia reakcji, $t = 0$), dopełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać. Pobrać natychmiast pipetą miarową 25 cm^3 roztworu i wprowadzić do wcześniej przygotowanej kolby z roztworem $NaHCO_3$. W roztworze tym reakcja zostaje zahamowana. Kolbę miarową z mieszaniną reakcyjną umieścić ponownie w pierwszym termostacie.

5. Próbkę pobraną z mieszaniny reakcyjnej zmiareczkować wobec skrobi roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Skrobię dodać w chwili, gdy ciemnobrązowy roztwór zmienia barwę w jasnożółtą. Punkt końcowy miareczkowania wskazuje odbarwienie granatowego roztworu. Zanotować objętość tiosiarczanu sodu zużyty do miareczkowania V_0 .
6. W przypadku mieszaniny reakcyjnej znajdującej się w drugiej kolbie miarowej ($T_2 = 303 \text{ K}$) wykonać czynności analogiczne do opisanych w punktach 4 i 5.
Nie należy rozpoczynać badań jednocześnie dla obu serii pomiarowych tzn. reakcji prowadzonych w temperaturze 293 K i w temperaturze 303 K.
7. Po upływie czasu $t_1 = 20$, $t_2 = 40$, $t_3 = 60$, $t_4 = 80$ i $t_5 = 100$ minut (czas liczyć od momentu rozpoczęcia reakcji) z obu roztworów (termostat 1 i 2) pobierać próbki po 25 cm^3 , dodawać do przygotowanej kolby z roztworem NaHCO_3 i miareczkować w sposób opisany w punkcie 5. Notować czasy pobierania próbek $t_1, t_2 \dots$ i objętości zużytego tiosiarczanu sodu V_t tzn. $V_1, V_2 \dots$
Czas pobierania próbek do miareczkowania może różnić się od wskazanego, ale musi być określony z dokładnością do 1 minuty.

Tabela 1. Wyniki pomiarów i obliczeń dla reakcji prowadzonej w temperaturze 293 K

Czas t [min]	Czas t [s]	Objętość $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ V_t [cm^3]	a [mol dm^{-3}]	b [mol dm^{-3}]	x [mol dm^{-3}]	$\ln \frac{a(b+x)}{b(a-x)}$	B_{293} [s^{-1}]	k_{293} [$\text{s}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$]
$t_0 = 0$		V_0			–			
t_1		V_1						
.		.						
t_5		V_5						

Tabela 2. Wyniki pomiarów i obliczeń dla reakcji prowadzonej w temperaturze 303 K

Czas t [min]	Czas t [s]	Objętość $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ V_t [cm ³]	a [mol dm ⁻³]	b [mol dm ⁻³]	x [mol dm ⁻³]	$\ln \frac{a(b+x)}{b(a-x)}$	B_{303} [s ⁻¹]	k_{303} [s ⁻¹ dm ³ mol ⁻¹]
$t_0 = 0$		V_0			–			
t_1		V_1						
.		.						
t_5		V_5						

Opracowanie i dyskusja wyników pomiarów

1. Obliczyć stężenie początkowe acetonu a i stężenie początkowe kwasu solnego b znając objętości i stężenia substratów:

$$a = \frac{V_{ac} d_{ac}}{M_{ac} V_r} \quad \text{oraz} \quad b = \frac{V_{HCl} c_{HCl}}{V_r} \quad (1)$$

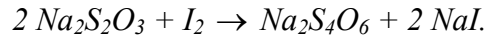
gdzie: objętość acetonu $V_{ac} = 2 \text{ cm}^3$ i jego gęstość w danej temperaturze ($d_{293} = 0,79060 \text{ g cm}^{-3}$, $d_{303} = 0,77908 \text{ g cm}^{-3}$), M_{ac} – masa cząsteczkowa acetonu, V_r – objętość roztworu (250 cm^3), V_{HCl} – objętość kwasu solnego (30 cm^3), c_{HCl} – stężenie molowe kwasu solnego (podane z dokładnością $\pm 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$)
Wartości obliczonych stężeń podać z dokładnością $\pm 0,0001 \text{ mol dm}^{-3}$.

2. Obliczyć stężenia produktu x zgodnie ze wzorem:

$$x = \frac{V_0 - V_t}{V_{pr}} \cdot \frac{c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{2} \quad (2)$$

gdzie: V_0 – objętość tiosiarczanu sodu zużyta do zmiareczkowania próbki na początku reakcji, V_t – objętość $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ potrzebna do zmiareczkowania próbki po czasie t , $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – stężenie molowe tiosiarczanu sodu ($0,01 \text{ mol dm}^{-3}$), V_{pr} – objętość próbki pobieranej do miareczkowania (25 cm^3).

Stężenie produktu po czasie t jest równe ubytkowi stężenia jodu. Na zmiareczkowanie 1 mola jodu należy zatem zużyć 2 mole tiosiarczanu sodu, ponieważ tiosiarczan sodu reaguje z jodem zgodnie z równaniem reakcji:



Wartości obliczonych stężeń podać z dokładnością do czterech miejsc po przecinku.

3. Wyznaczyć stałe szybkości reakcji jodowania acetonu: k_{293} i k_{303} w dwóch temperaturach pomiaru, bazując na scałkowanej postaci równania kinetycznego tego procesu:

$$k = \frac{1}{t(a+b)} \ln \frac{a(b+x)}{b(a-x)} \quad (3)$$

W tym celu :

a) obliczyć $\ln \frac{a(b+x)}{b(a-x)}$ dla wszystkich wartości t ,

b) sporządzić wykresy zależności $\ln \frac{a(b+x)}{b(a-x)}$ w funkcji czasu dla obu serii pomiarowych (w temperaturach $T_1 = 293 \text{ K}$ i $T_2 = 303 \text{ K}$), których ilustracją graficzną są proste opisane równaniem:

$$\ln \frac{a(b+x)}{b(a-x)} = k_T (a+b) t = B_T t \quad (4)$$

c) wyznaczyć metodą graficzną współczynniki kierunkowe B_{293} i B_{303} otrzymanych prostych

d) obliczyć stałe szybkości jodowania acetonu: k_{293} i k_{303} korzystając z zależności:

$$k_{293} = \frac{1}{(a+b)} B_{293} \quad \text{i} \quad k_{303} = \frac{1}{(a+b)} B_{303} \quad (5)$$

4. Obliczyć energię aktywacji jodowania acetonu E_a stosując zależność szybkości reakcji chemicznej od temperatury, tzn logarytmiczną postać równania Arrheniusa:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

dla otrzymanych wartości stałych szybkości reakcji w dwóch temperaturach ($T_1 = 293 \text{ K}$ i $T_2 = 303 \text{ K}$):

$$\ln \frac{k_{303}}{k_{293}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{303} \right) \quad (7)$$

5. Zinterpretować uzyskane wyniki pomiarów i obliczeń.