

NR. I TYTUŁ ĆWICZENIA: 6-1. Wyznaczanie stałej szybkości i energii aktywacji reakcji hydrolizy sacharozy				
IMIĘ I NAZWISKO OSOBY PROWADZĄCEJ ĆWICZENIA: dr Bożena Parczewska-Plesnar				
Data wykonania ćwiczenia	Nr. grupy studenckiej	Zespół	Imiona i nazwiska osób wykonujących ćwiczenie	Ocena wystawiona przez prowadzącego
17.04.2019	1	E	Dominika Dmowska Aleksandra Gawinowska Jakub Guzek Grzegorz Jakubiak	
Uwagi prowadzącego				

1 Cel ćwiczenia

Zapoznanie się z metodami pomiaru szybkości reakcji pierwszego rzędu. Wyznaczanie stałej szybkości reakcji hydrolizy – reakcji pierwszego rzędu, w różnych wartościach temperatury. Zbadanie wpływu temperatury na wartość stałej szybkości reakcji i wyznaczenie energii aktywacji.

2 Wstęp teoretyczny

Szybkość reakcji chemicznej – stosunek zmiany stężenia substratu lub produktu do czasu w którym nastąpiła ta zmiana.^[1]

Równanie kinetyczne reakcji – równanie wyrażające zależność szybkości reakcji chemicznej od stężenia każdej z substancji wpływających na szybkość^[1]

Dla reakcji pierwszego rzędu postaci



Równanie kinetyczne będzie miało postać:

$$v = kc_A \quad (2)$$

gdzie: k – współczynnik proporcjonalności nazywany stałą szybkości reakcji, stały dla danej reakcji w danej temperaturze;

c_A – stężenie substratu A

Wzór na stałą prędkości reakcji (1) k ma postać

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_A^0}{c_A} \quad (3)$$

gdzie: t – czas;

c_A^0 – początkowe stężenie substancji A (dla $t = 0$);

c_A – stężenie substancji A w czasie t

Po przekształceniu

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (4)$$

gdzie: a – stężenie początkowe substratu;

x – stężenie produktu po czasie t

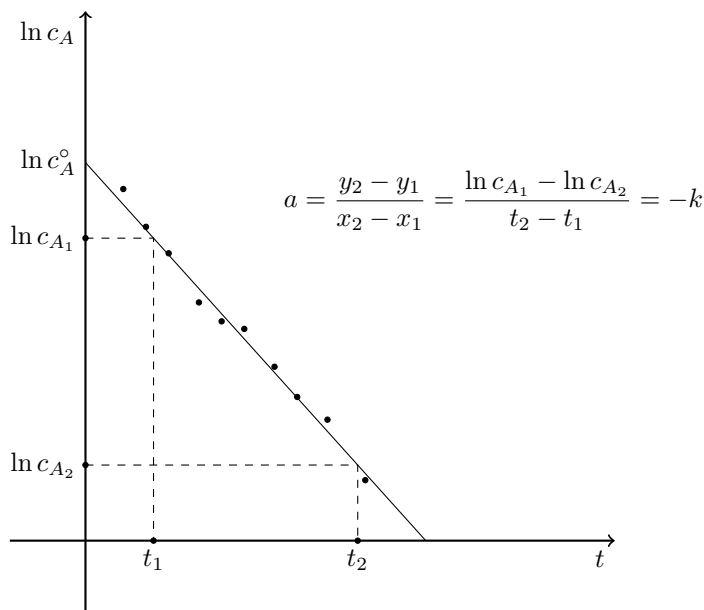
Stężenie substancji w próbce można określić na podstawie pomiaru wartości kąta skręcenia płaszczyzny światła spolaryzowanego próbki.

Korzystając z faktu, że $a = u(\alpha_o - \alpha_\infty^1)$ oraz $a - x = u(\alpha_t - \alpha_\infty^1)$ otrzymujemy

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_o - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \quad (5)$$

gdzie: u – współczynnik proporcjonalności;
 t – czas od rozpoczęcia reakcji;
 α_o – kąt skręcenia płaszczyzny światła spolaryzowanego przed rozpoczęciem reakcji;
 α_t – kąt skręcenia płaszczyzny światła spolaryzowanego po czasie t ;
 α_∞ – kąt skręcenia płaszczyzny światła spolaryzowanego po zakończeniu reakcji

Wartość stałej k dla reakcji (1) można także wyznaczyć graficznie, nanosząc na wykres wyniki pomiarów stężenia substratu A w zależności od czasu. Przy tej metodzie nie jest konieczna znajomość wartości c_A^o



Rysunek 1: Graficzna metoda wyznaczania stałej szybkości reakcji k . a – współczynnik kierunkowy prostej.

3 Wykonanie ćwiczenia

1. Wykonanie roztworów do pomiarów kąta płaszczyzny światła spolaryzowanego.
 - a) Przygotowanie 100g 40% roztworu sacharozy w opłukanej wodą destylowaną kolbie stożkowej o objętości 250cm³.
 - b) Przygotowanie dwóch kolb o pojemności 100cm³ (uprzednio przepłukanych wodą destylowaną).
 - c) Odpipetowanie po 20cm³ 40% roztworu sacharozy do przygotowanych kolb na 100cm³.
 - d) Dodanie do pierwszej kolby pipetą 20cm³ wody destylowanej (W ten sposób uzyskany zostaje 20% roztwór sacharozy).
 - e) Zmierzenie temperatury i przygotowanie stopera
 - f) Otrzymanie reagującego, 20% roztworu sacharozy poprzez odpipetowanie do drugiej kolby 20cm³ roztworu wodnego HCl i 20cm³, 40% roztworu sacharozy.
 - g) Uruchomienie stopera w momencie spuszczenia około połowy roztworu sacharozy do drugiej kolby.
2. Pomiar kąta skręcenia płaszczyzny światła spolaryzowanego (α_o) roztworu sacharozy przed hydrolizą.

¹ $\alpha_\infty = -\alpha_o(0,44 - 0,005^\circ C^{-1} \cdot T)$

- a) Uruchomienie polarymetru.
 - b) Napełnienie rurki polarymetru 20% roztworem sacharozy i wody destylowanej (po uprzednim jej opłukaniu wodą destylowaną i tym roztworem).
 - c) Wykonanie pomiaru kąta skręcenia płaszczyzny światła spolaryzowanego (α_o) i zapisanie jego wartości.
3. Pomiar kąta skręcenia płaszczyzny światła spolaryzowanego (α_t) roztworu reagującego.
- a) Napełnienie rurki roztworem reagującym po uprzednim dokładnym jej opłukaniu wodą wodociągową a następnie destylowaną i niewielką ilością roztworu reagującego.
 - b) Zmierzenie kąta skręcenia płaszczyzny światła spolaryzowanego roztworu reagującego (α_t) i zapisanie jego wartości w tabeli 1 wraz z odczytanym ze stopera czasem (od rozpoczęcia reakcji).
 - c) Wykonanie pomiarów jeszcze dziewięć razy, co cztery minuty.

Tabela 1: Zestawienie wyników pomiarów polarymetrycznych

TEMPERATURA W KTÓREJ ZACHODZI BADANA REAKCJA $T = 24^\circ\text{C}$					
$\alpha_o = 17,20^\circ$		$\alpha_\infty = -5,50^\circ$		$\alpha_o - \alpha_\infty = 22,70^\circ$	
Czas trwania reakcji t [min]	α_t [°]	$\alpha_t - \alpha_\infty$ [°]	$\ln \frac{\alpha_o - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$	k [min ⁻¹]	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$
19,92	9,05	14,55	0,4447	0,0223	2,6779
24	8,60	14,10	0,4761	0,0198	2,6465
28	7,40	12,90	0,5650	0,0202	2,5575
32	6,95	12,45	0,6005	0,0188	2,5220
36	6,30	11,80	0,6541	0,0182	2,4684
40	5,65	11,15	0,7107	0,0178	2,4118
44	5,15	10,65	0,7566	0,0172	2,3659
48	4,60	10,10	0,8096	0,0169	2,3129
52	4,20	9,70	0,8500	0,0163	2,2725
56	3,95	9,45	0,8761	0,0156	2,2464
$k_{\text{średnie}} = 0,0183\text{min}^{-1}$					

4 Obliczenia

$$\alpha_\infty = -\alpha_o(0,44 - 0,005^\circ\text{C}^{-1} \cdot T) = -17,20^\circ(0,44 - 0,005^\circ\text{C}^{-1} \cdot 24^\circ\text{C}) = -5,50^\circ$$

$$\alpha_o - \alpha_\infty = 17,20^\circ - (-5,50^\circ) = 22,70^\circ$$

4.1 Wyznaczanie stałej k ze wzoru

Obliczenia wykonane dla pierwszej wartości $t = 19,92$, stanowią reprezentację obliczeń² dla pozostałych pomiarów.

$$\alpha_t - \alpha_\infty = 9,05^\circ - (-5,50^\circ) = 14,55^\circ$$

$$\ln \frac{\alpha_o - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} = \ln \frac{22,70^\circ}{14,55^\circ} = 0,4447$$

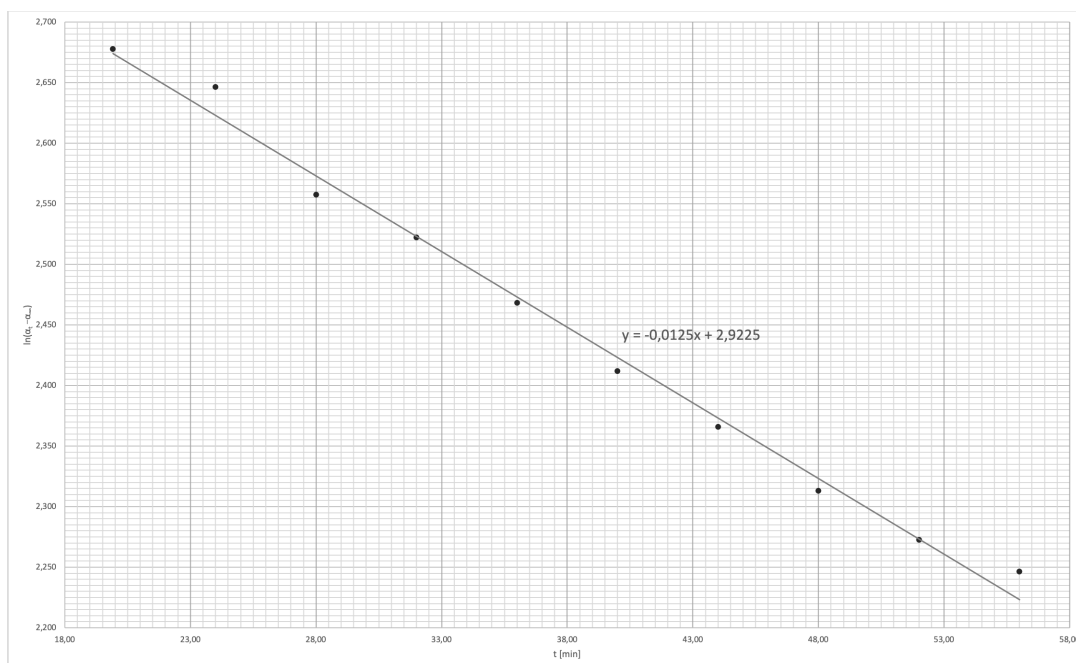
$$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = \ln(14,55^\circ) = 2,6779$$

Korzystając ze wzoru 5:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_o - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} = \frac{1}{19,92\text{min}} \ln \frac{22,70^\circ}{14,55^\circ} = 0,0223\text{min}^{-1}$$

²obliczenia dla wszystkich wartości zostały wykonane przy użyciu programu MS Office Excel 365

4.2 Wyznaczanie stałej k graficznie



Rysunek 2: Wykres zależności $f(t) = \ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$.³

Równanie prostej

$$y = -0,0125x + 2,9225$$

gdzie: $y = \ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = \ln(a - x)$
 $x = t$ [min]
 $a = -0,0125 \text{ min}^{-1} = -k$
 $b = 2,9225$

Ostatecznie równanie prostej ma postać

$$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = -kt + \ln(\alpha_o - \alpha_\infty)$$

Co wynika z równania (5).

Więc stała szybkości reakcji k wyznaczona graficznie wynosi

$$k = 0,0125 \text{ min}^{-1}$$

Rachunek jednostek

$$[a] = \left[\frac{\Delta y}{\Delta x} \right] = \left[\frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \right] = \left[\frac{1}{\text{min} - \text{min}} \right] = \left[\frac{1}{\text{min}} \right] = [\text{min}^{-1}]$$

5 Wnioski

Wartość stałej szybkości reakcji k wyznaczona na podstawie średniej arytmetycznej ($0,0183 \text{ min}^{-1}$) różni się od wartości stałej szybkości reakcji wyznaczonej metodą graficzną na podstawie wykresu funkcji $f(t) = \ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ ($0,0125 \text{ min}^{-1}$). Wśród przyczyn tej rozbieżności można wyróżnić m. in:

- Niedokładność pomiaru czasu ze stopera
- Niedokładność odczytania wartości α_t przy pomiarze kąta skręcenia płaszczyzny światła spolaryzowanego roztworu reagującego

³Wykres wykonany przy użyciu programu *MS Office Excel 365*

- Fakt, że na wartość wyznaczoną na podstawie średniej arytmetycznej ma wpływ wartość α_o a na wartość wyznaczoną metodą graficzną nie.

Rozbieżność ta wynosi $|0,0183\text{min}^{-1} - 0,0125\text{min}^{-1}| = 0,0058\text{min}^{-1}$

Na podstawie:

^[1] Jerzy Bryłka, Ewa Więckowska-Bryłka, Bożena Parczewska-Plesnar, and Barbara Bortnowska-Bareła.
Eksperymentalna chemia fizyczna. Wydawnictwo SGGW, Warszawa, 2017.