

KINETYKA CHEMICZNA I BIOCHEMICZNA W REAKTORZE OKRESOWYM

Ćwiczenie nr 3

Kinetyka chemiczna i biochemiczna w reaktorze okresowym

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest:

- zbadanie kinetyki procesu hydrolizy kwasowej estru
- wyznaczenie stałej szybkości procesu chemicznego
- określenie energii aktywacji procesu

Wstęp

Kinetyka chemiczna oraz biochemiczna to dział nauki zajmujący się badaniem wpływu na szybkość reakcji szeregu czynników takich jak:

- temperatura ,
- stężenie reagentów,
- obecność katalizatora,

Ustalenie warunków procesów chemicznych i biochemicznych prowadzonych na skalę przemysłową wymaga przeprowadzenia serii badań, które pozwalają na optymalizację danego procesu (temperatura, stężenie reagentów, ilość katalizatora, pH)

Prędkość reakcji to podstawowe pojęcie używane w kinetyce reakcji, które oznacza zmianę liczby postępu ($d\varepsilon$) reakcji w małym przedziale czasu (dt) w określonej objętości.

Prędkość reakcji wyraża wzór:

$$r = \frac{1}{v} \frac{d\varepsilon}{dt}$$

v - współczynnik zmienny zależny od typu reakcji.

Ze względu na fakt, że $d\varepsilon = \nu_i \frac{dC_i}{dt}$ jest współczynnikiem stechiometrycznym i -tego reagenta powyższe równanie można zapisać:

$$r = \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt}$$

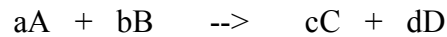
C_i jest stężeniem molowym [mol/dm^3].

Wartość szybkości reakcji chemicznej nie zależy od zmiany stężenia reagenta, którego zmiany badamy. Szybkość reakcji nie zależy również od tego w jakiej fazie dana reakcja

KINETYKA CHEMICZNA I BIOCHEMICZNA W REAKTORZE OKRESOWYM

zachodzi (faza gazowa, ciekła czy stała), czy też od faktu, że dana reakcja przebiega na granicy faz.

Rozpatrując poniższą reakcję chemiczną:



równanie na szybkość reakcji można zapisać:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{dCA}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dCB}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dCC}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dCD}{dt} = f(A, B, C, D)$$

Stężenia poszczególnych substancji w praktyce zapisuje się za pomocą wzorów chemicznych np. kiedy substancją A jest woda to $dCA/dt = [H_2O]$. W przypadku wielu reakcji chemicznych (dCA, dCB, dCC, dCD).

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

Wartość k jest wartością stałą w danej temperaturze określaną mianem stałej szybkości reakcji natomiast wykładniki a, b to rzędy cząstkowe reakcji suma rzędów cząstkowych reakcji jest nazwana rzędem reakcji. Rzędy cząstkowe reakcji mają związek ze współczynnikami stechiometrycznymi reakcji tylko i wyłącznie dla reakcji elementarnych w przypadku pozostałych reakcji nie mają one nic wspólnego ze współczynnikami stechiometrycznymi.

W przypadku kiedy w reakcji bierze udział tylko jedna cząsteczka najczęściej mamy do rozważenia równanie kinetyczne reakcji I rzędu.

$$\frac{1}{V_i} \frac{dC_i}{dt} = k C_i$$

C_i – stężenie substratu/produktu

W przypadku gdy w reakcji biorą udział 2 molekuly reakcję można opisać za pomocą równania kinetycznego II rzędu.

$$\frac{1}{v_i} \frac{dC_i}{dt} = k C_i C_j$$

KINETYKA CHEMICZNA I BIOCHEMICZNA W REAKTORZE OKRESOWYM

Zakładając że reakcja rozpadu związku A o stężeniu początkowym C_A przebiega wg równania kinetycznego I rzędu to równanie kinetyczne można zapisać w postaci.

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A$$

Rozwiązując powyższe równanie [1] dochodzimy do wyrażenia na stałą szybkości reakcji:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0A}}{C_A} *$$

k – stała szybkości reakcji

Na szybkość reakcji jest silnie uzależniona od temperatury, której wzrost o 10 stopni powoduje wzrost szybkości reakcji 2-4 krotnie. Zależność ta wynika z równania Arrhenius'a

$$k(T) = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} **$$

A –stężenie początkowe produktu

T – temperatura

R- stała gazowa

Ea – energia aktywacji

Wyznaczenie stałej szybkości reakcji chemicznej/biochemicznej wymaga umiejętności określenia zmian substratu bądź produktu reakcji w czasie. Do tego celu stosuje się powszechnie znane metody analityczne takie jak:

- miareczkowanie alkacymetryczne,
- miareczkowanie konduktometryczne,
- analizy spektrofotometryczne,

które pozwalają na określenie chwilowego stężenia produktu (bądź substratu) w analizowanej mieszaninie.

Reakcje hydrolizy wiązania estrowego (chemiczną, bądź enzymatyczną) możemy obserwować dokonując miareczkowania mieszaniny reakcyjnej pobranej do analizy w określonym czasie w obecności indykatora, którego barwa ulega zmianie pod wpływem pH. Na podstawie ilości użytego titranta możemy określić stałą szybkości reakcji, której wartość możemy wyznaczyć dokonując szeregu przekształceń równania oznaczonego symbolem (*):

KINETYKA CHEMICZNA I BIOCHEMICZNA W REAKTORZE OKRESOWYM

$$k = 2,303 \log \left[\frac{V_{\infty} - V_0}{V_{\infty} - V_t} \right] ***$$

Estry to grupa związków organicznych powstałych w wyniku reakcji alkoholi z kwasami karboksylowymi. Związki te w środowisku wodnym ulegają hydrolizie wg następującego schematu



Powstały kwas prowadzi do zmiany stężenia jonów wodorowych w roztworze a tym samym do zmiany pH roztworu, w którym proces hydrolizy zachodzi.

Materialy

0,5 M roztwór HCl,
0,1 M roztwór NaOH,
fenoloftaleina,
ester

Sprzęt

2 zlewki,
biureta,
pipeta szklana 2 ml,
kolbka (bioreaktorek),
łaźnia

Wykonanie ćwiczenia

- 1) Przygotować 2 kolbki kuliste płaskodenne.
- 2) Do każdej z kolb dodać po 60 ml. roztworu HCl o stężeniu 0,5M
- 3) Napełnić biuretę 0,1M roztworem NaOH
- 4) Upewnić się czy na stanowisku laboratoryjnym jest roztwór fenoloftaleiny
- 5) Do pierwszej z kolb dodać wskazaną przez prowadzącego objętość estru, po czym zawartość kolbki dokładnie wymieszać potrząsając kolbkę.
- 6) Po wymieszaniu szybko pobrać 2 ml roztworu do zlewki a kolbę odstawić w temp. pokojowej uruchomić stoper.
- 7) Do zlewki dodać 2 krople fenoloftaleiny po czym otrzymany roztwór miareczkować 0.1 M roztworem NaOH.
- 8) Procedurę w zawartą w punktach 5-7 powtórzyć dla drugiej kolbki. Kolbkę po pobraniu próbki do miareczkowania umieścić w łaźni o określonej temperaturze.
- 9) Próbki z mieszaniny reakcyjnej (z każdej z kolbek) pobierać w następujących przedziałach czasowych: 5 min, 10 min, 20 min, 40 min, 70 min oraz po 2 godzinach od

KINETYKA CHEMICZNA I BIOCHEMICZNA W REAKTORZE OKRESOWYM

zakończenia zajęć laboratoryjnych (jest to czas w nieskończoności). Po czym miareczkować roztworem NaOH.

Sprawozdanie

Sprawozdanie powinno zawierać: zwięzły opis wykonania ćwiczenia wraz z uwagami, przeprowadzone obliczenia, wyniki badań w formie tabel i wykresów. Wyniki należy skomentować i przedstawić wnioski.

Wykonanie obliczeń

Do obliczeń brakujące dane zaczerpnąć z tabel i kart charakterystyk (szukając karty charakterystyki np. chloroformu należy w wyszukiwarce internetowej wpisać zapytanie karta charakterystyki + chloroform)

- 1) Obliczyć stężenie molowe estru w roztworze HCl (obliczenia wykonać ze wzorów a nie proporcji).
- 2) Wykonać obliczenia, które pozwalają przygotować wskazaną przez prowadzącego objętość 0,5 molowego roztworu HCl.
- 3) Wykonać obliczenia pozwalające na przygotowanie użytej doświadczeniu objętość roztworu 0.1 M wodorotlenku sodu.

Dokonać następujących obliczeń na podstawie danych eksperymentalnych:

- 1) Przeliczyć czas z minut na sekundy.

- 2) Obliczyć $\log \left[\frac{V_{\infty} - V_0}{V_{\infty} - V_t} \right]$.

- 3) Sporządzić wykres $\log \left[\frac{V_{\infty} - V_0}{V_{\infty} - V_t} \right] = f(t)$.

- 4) Z tangensa kąta nachylenia otrzymanej prostej wyznaczyć stałą szybkości reakcji.

- 5) Korzystając ze wzoru obliczyć stałą szybkości reakcji dla każdego z czasów reakcji.

- 6) Dla danej temperatury policzyć średnią wartość stałej szybkości reakcji.

- 7) Dla chętnych: posiadając wartości stałych szybkości reakcji w 2 temperaturach (temperatura w skali Kelwina) oraz wyznaczyć energię aktywacji procesu hydrolizy estru (w tym celu należy dokonać przekształcenia wzoru oznaczonego (**))

Literatura:

- a) Andrzej Olszowski; Doświadczenia Fizykochemiczne; WPW; Wrocław; 2004
- b) Jadwiga Demichowicz-Pigoń; Obliczenia Fizykochemiczne; OWPW; Wrocław 1997

KINETYKA CHEMICZNA I BIOCHEMICZNA W REAKTORZE OKRESOWYM
