



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΥΓΕΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΒΙΟΧΗΜΕΙΑΣ & ΒΙΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ

Διδάσκων : Γεώργιος Παπαδόπουλος

Έτος Β'

Χειμερινό εξάμηνο

ΛΑΡΙΣΑ 2012

Το ανά χείρας βοήθημα για τις εργαστηριακές ασκήσεις Φυσικοχημείας αποτελεί βελτιωμένη έκδοση προγενέστερου βοηθήματος που συνέταξαν οι συνάδελφοι Διονύσιος Κουλουγλιώτης και Στεφανία Λάμπουρα, τους οποίους ευχαριστώ θερμά.

ΑΣΚΗΣΗ 1

Μεταβολές ενθαλπίας σε απλές χημικές αντιδράσεις Ο νόμος του Hess

Θεωρητικό μέρος

Η ενθαλπία H ενός συστήματος ορίζεται από τη σχέση $H = E + PV$, και όπως η εσωτερική ενέργεια (E), είναι μία συνάρτηση κατάστασης (state function) δηλαδή μία ιδιότητα που έχει καθορισμένη τιμή για μία δεδομένη κατάσταση του συστήματος, ανεξάρτητα από τον τρόπο με τον οποίο το σύστημα έφθασε σε αυτή την κατάσταση.

Όταν μία μεταβολή ενός συστήματος γίνεται υπό σταθερή πίεση P (σε διαλύματα πρακτικά δεν συντελείται ούτε μεταβολή του όγκου), τότε η μεταβολή της ενθαλπίας του ΔH ισούται αριθμητικά με το απορροφούμενο ή εκλυόμενο ποσό θερμότητας, δηλ $\Delta H = q$. Σε μία αντίδραση όπου εκλύεται θερμότητα (εξώθερμη) η ενθαλπία των προϊόντων είναι μικρότερη από αυτή των αντιδρώντων. Κατά συνέπεια, ορίζοντας $\Delta H = H_{\text{προϊόντων}} - H_{\text{αντιδρώντων}}$, συμπεραίνουμε ότι $\Delta H < 0$ σε μία εξώθερμη χημική αντίδραση. Αντίστοιχα για μία ενδόθερμη αντίδραση ισχύει ότι $\Delta H > 0$.

Για την εκλυόμενη ή απορροφούμενη θερμότητα σε μία χημική αντίδραση ισχύει ο νόμος του Hess του οποίου μία διατύπωση είναι η παρακάτω: *Εάν μία χημική αντίδραση γίνεται σε διαφορετικά στάδια, η διαφορά ενθαλπίας μεταξύ τελικών προϊόντων και αρχικών ουσιών ισούται με το αλγεβρικό άθροισμα των διαφορών ενθαλπίας των επιμέρους αντιδράσεων.* Έτσι αν ισχύει ότι,

$$\text{Αντίδραση (1)} = \text{Αντίδραση (2)} + \text{Αντίδραση (3)}$$

τότε

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Οι μεταβολές ενθαλπίας σε μία χημική αντίδραση μετρούνται συνήθως με θερμιδόμετρο, μια απλή μορφή του οποίου κατασκευάζεται απλά ως εξής: Δύο κοινά ποτήρια από αφρώδες πλαστικό ή πολυστυρένιο τοποθετούνται το ένα μέσα στο άλλο ώστε να σχηματίσουν διπλά τοιχώματα. Ως κάλυμμα είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί ένα διάτρητο πώμα από φελλό, ή απλά ένα κομμάτι χαρτονιού ή αφρώδους πλαστικού. Από την οπή του πώματος διέρχεται ένα θερμόμετρο για να παρακολουθείται και καταγράφεται η θερμοκρασία του περιεχομένου του θερμιδομέτρου.

Ο σκοπός του θερμιδομέτρου είναι η θερμική μόνωση του περιεχομένου του από τον περιβάλλοντα χώρο, έτσι ώστε όλη η θερμότητα που απελευθερώνεται (ή απορροφάται) κατά τη χημική αντίδραση να συμβάλλει στη αύξηση (ή μείωση) της θερμοκρασίας του περιεχομένου. Στην πράξη, στο απλό θερμιδόμετρο της παρούσας άσκησης, ένα τμήμα της θερμότητας αντίδρασης απορροφάται από τα τοιχώματα των δύο ποτηριών αφού ένα τμήμα τους είναι σε άμεση επαφή με το περιεχόμενό τους. Η $\Delta H_{\text{θερμιδομέτρου}} = C_{\theta} \cdot \Delta T$, C_{θ} η θερμοχωρητικότητα του θερμιδομέτρου και ΔT η υφιστάμενη μεταβολή θερμοκρασίας. Αυτό το ποσό θερμότητας είναι δυνατό να μετρηθεί αλλά αυτό δεν θα γίνει στην παρούσα άσκηση. Επίσης μέσω αυτής της επαφής, μπορεί να πραγματοποιηθεί και ανταλλαγή

ενέργειας με το περιβάλλον. Στην παρούσα άσκηση δεν θα λάβουμε υπόψη την τυχόν διαρροή θερμότητας καθώς είναι πολύ μικρή σε σχέση με αυτήν που θα μετρήσουμε (αντιπροσωπεύει ποσοστό $\leq 3\%$ της συνολικής θερμότητας).

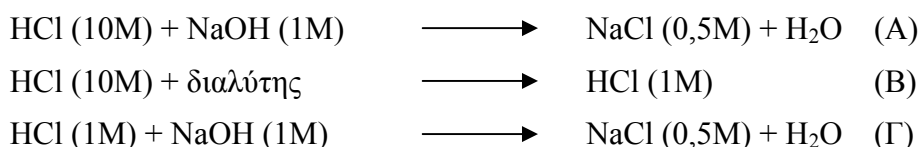
Η μεταβολή της ενθαλπίας μίας ουσίας όγκου V , πυκνότητας d και ειδικής θερμότητας c δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\Delta H = V \cdot d \cdot c \cdot \Delta T \quad [1]$$

όπου ΔT είναι η υφιστάμενη μεταβολή της θερμοκρασίας της ουσίας κατά τη διάρκεια της χημικής αντίδρασης. Σημειώνεται, ότι με τον όρο ειδική θερμότητα c εννοούμε το ποσό θερμότητας που απαιτείται για να ανέβει η θερμοκρασία 1 gr της ουσίας κατά 1 °C.

Μέτρηση θερμότητας αντίδρασης με το θερμιδόμετρο

Στο εργαστήριο θα μετρηθούν οι μεταβολές ενθαλπίας των παρακάτω τριών εξώθερμων αντιδράσεων:



Οι αντιδράσεις (A) και (Γ) είναι αντιδράσεις εξουδετέρωσης ενώ η (B) είναι αντίδραση διάλυσης (ή αραίωσης). Οι αριθμοί σε παρένθεση δηλώνουν συγκεντρώσεις σε mol/L. Επίσης ισχύει, ότι το άθροισμα των αντιδράσεων (B) και (Γ) δίνει την (A), οπότε μετρώντας σε τρία διαφορετικά πειράματα τις μεταβολές ενθαλπίας ΔH_A , ΔH_B , ΔH_Γ , μπορούμε να εξετάσουμε την ισχύ του νόμου του Hess.

Οι εξεταζόμενες αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε υδατικά διαλύματα και μετρούνται οι μεταβολές θερμοκρασίας (και κατά συνέπεια οι αντίστοιχες μεταβολές ενθαλπίας) μεταξύ τελικής θερμοκρασίας (θερμοκρασία διαλύματος προϊόντων) και αρχικής (διαλύματος αντιδρώντων). Επίσης κανονικά πρέπει να ληφθεί υπόψη και η μεταβολή της ενθαλπίας του θερμιδομέτρου, την οποία όμως σε πρώτη φάση θα θεωρήσουμε μηδενική ($\Delta H_{\text{θερμιδομέτρου}} = 0$). Σύμφωνα με την αρχή της διατήρησης της ενέργειας ισχύει η παρακάτω σχέση για κάθε αντίδραση ξεχωριστά:

$$\Delta H_{\text{αντίδρασης}} + \Delta H_{\text{αντιδρώντος1}} + \Delta H_{\text{αντιδρώντος2}} + \Delta H_{\text{θερμιδομέτρου}} = 0 \quad [2]$$

Θα θέσουμε το γινόμενο $d \cdot c$ των διαλυμάτων των αντιδράσεων ίσο με $4,10 \text{ J} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, σχεδόν το ίδιο με αυτό του καθαρού νερού. Για κάθε αντιδρών μετρείται ο όγκος του και η θερμοκρασία του πριν και μετά την ανάμιξη και κατόπιν με τη σχέση [1] υπολογίζεται η αντίστοιχη μεταβολή ενθαλπίας. Επίσης, γνωρίζοντας τον αριθμό των moles των αντιδρώντων που αναμιγνύονται, μπορούμε να εκφράσουμε την τελική $\Delta H_{\text{αντίδρασης}}$ σε kJ/mol.

Πειραματικό μέρος

Για κάθε ομάδα απαιτούνται τα παρακάτω υλικά και αντιδραστήρια:

20 ml υδατικού διαλύματος 10M HCl

50 ml υδατικού διαλύματος 1M HCl

100 ml υδατικού διαλύματος 1M NaOH

Ψηφιακό θερμόμετρο

2 ποτήρια από πολυστυρένιο ή αφρώδες πλαστικό

Πλαστικό κάλυμμα του θερμιδομέτρου

Εκτέλεση

Σε κάθε ένα από τα παρακάτω πειράματα θα μετρηθεί η αρχική θερμοκρασία (T_a) δύο διαλυμάτων και η τελική θερμοκρασία (T_f) της ανάμιξής τους. Χρησιμοποιήστε το ίδιο θερμόμετρο για την μέτρηση της αρχικής και τελικής θερμοκρασίας σε ένα πείραμα. Σημειώστε τη θερμοκρασία.

ΠΡΟΣΟΧΗ ! Μην αφήνετε το θερμόμετρο μέσα στο διάλυμα HCl για περισσότερο χρόνο απ' όσο απαιτείται για την λήψη της μέτρησης.

Μετά από κάθε μέτρηση της θερμοκρασίας ξεπλύνετε και στεγνώστε το θερμόμετρο.

1) Μέτρηση θερμότητας αραίωσης και εξουδετέρωσης 10M HCl και 1M NaOH

α. Τοποθετήστε 50 ml διαλύματος 1M NaOH και 45 ml απιοντισμένου νερού μέσα στο θερμιδόμετρο. Βυθίστε το θερμόμετρο μέσα στο διάλυμα, αναδέψτε ελαφρά και σημειώστε τη θερμοκρασία του (T_a) όταν σταθεροποιηθεί.

β. Μετρήστε ακριβώς 5 ml διαλύματος 10M HCl. Μετρήστε τη θερμοκρασία (T_a) αυτού του όγκου, σημειώστε την, αφαιρέστε το θερμόμετρο, ξεπλύνετε το και στεγνώστε το με λίγο διηθητικό χαρτί. Αν χρειαστεί, προσθέστε λίγες σταγόνες διαλύματος 10M HCl στον ογκομετρικό κύλινδρο έτσι ώστε να επαναφέρετε τον όγκο σε 5 ml ακριβώς.

γ. Εάν η θερμοκρασία του διαλύματος στο θερμιδόμετρο και αυτή του διαλύματος HCl διαφέρουν πάνω από 0.5°C , προσπαθήστε να τις εξισώσετε πριν από την ανάμιξη, ψύχοντας ή θερμαίνοντας το διάλυμα του HCl αναλόγως.

δ. Προσθέστε τα 5 ml διαλύματος 10M HCl μέσα στο θερμιδόμετρο, αναδέψτε ελαφρά με το θερμόμετρο για περίπου 30 sec και σημειώστε τη μέγιστη θερμοκρασία (T_f) που επιτυγχάνεται. Μετά από ένα μικρό χρονικό διάστημα η θερμοκρασία αρχίζει να κατεβαίνει.

ε. Αδειάστε το περιεχόμενο του θερμιδομέτρου στο νεροχύτη μαζί με τρεχούμενο νερό. Ξεπλύνετε και στεγνώστε το δοχείο του θερμιδομέτρου.

2) Μέτρηση θερμότητας αραίωσης διαλύματος 10 M HCl

α. Μετρήστε 90 ml απιοντισμένου νερού σε ογκομετρικό κύλινδρο και μεταφέρετε τα στο θερμιδόμετρο. Βυθίστε το θερμόμετρο μέσα στο νερό του θερμιδομέτρου, αναδέψτε ελαφρά και σημειώστε τη θερμοκρασία του (T_a) όταν σταθεροποιηθεί.

β. Μετρήστε ακριβώς 10 ml διαλύματος 10M HCl καθώς και τη θερμοκρασία του (T_{α}). Αφαιρέστε το θερμόμετρο, ξεπλύνετε το και στεγνώστε το με λίγο διηθητικό χαρτί. Αν χρειαστεί, προσθέστε λίγες σταγόνες διαλύματος 10M HCl στον ογκομετρικό κύλινδρο έτσι ώστε να επαναφέρετε τον όγκο σε 10 ml ακριβώς.

γ. Εάν η θερμοκρασία του διαλύματος στο θερμιδόμετρο και αυτή του διαλύματος HCl διαφέρουν πάνω από 0.5°C , προσπαθήστε να τις εξισώσετε πριν από την ανάμιξη, ψύχοντας ή θερμαίνοντας το διάλυμα του HCl αναλόγως.

δ. Προσθέστε τα 10 ml διαλύματος 10M HCl μέσα στο θερμιδόμετρο, αναδέψτε ελαφρά με το θερμόμετρο για περίπου 30 sec και μετρήστε την T_{τ} .

ε. Αδειάστε το περιεχόμενο του θερμιδομέτρου στο νεροχύτη μαζί με τρεχούμενο νερό. Ξεπλύνετε και στεγνώστε το δοχείο του θερμιδομέτρου.

3) Μέτρηση της θερμότητας εξουδετέρωσης 1M HCl και 1M NaOH

α. Τοποθετήστε 50 ml διαλύματος 1M NaOH μέσα στο θερμιδόμετρο. Βυθίστε το θερμόμετρο μέσα στο διάλυμα, αναδέψτε ελαφρά και σημειώστε τη θερμοκρασία του (T_{α}) όταν η ένδειξη σταθεροποιηθεί.

β. Τοποθετήστε 50 ml διαλύματος 1M HCl μέσα σε ποτήρι ζέσεως. Βυθίστε το θερμόμετρο μέσα στο διάλυμα, αναδέψτε ελαφρά και σημειώστε τη θερμοκρασία του (T_{α}) όταν η ένδειξη σταθεροποιηθεί.

γ. Εάν η θερμοκρασία του διαλύματος στο θερμιδόμετρο και αυτή του διαλύματος HCl διαφέρουν πάνω από 0.5°C , προσπαθήστε να τις εξισώσετε πριν από την ανάμιξη, ψύχοντας ή θερμαίνοντας το διάλυμα του HCl αναλόγως.

δ. Μεταφέρετε γρήγορα όλο το διάλυμα HCl μέσα στο θερμιδόμετρο, αναδέψτε ελαφρά και μετρήστε την T_{τ} .

ε. Αδειάστε το περιεχόμενο του θερμιδομέτρου στο νεροχύτη μαζί με τρεχούμενο νερό. Ξεπλύνετε και στεγνώστε το δοχείο του θερμιδομέτρου.

Υπολογισμοί

Χρησιμοποιώντας τη σχέση [1] υπολογίστε για κάθε μία από τις αντιδράσεις που πραγματοποιήσατε παραπάνω τις μεταβολές ενθαλπίας (ΔH) του αρχικού και του τελικού περιεχομένου του θερμιδομέτρου. Οι απαντήσεις να περιέχουν και το συνολικό σφάλμα της μέτρησης. Υποθέστε, ότι το σφάλμα στη μέτρηση της θερμοκρασίας είναι $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Για τον υπολογισμό του συνολικού σφάλματος μπορείτε να χρησιμοποιήσετε την ιστοσελίδα <http://laffers.net/tools/error-propagation-calculator.php>.

Υπολογίστε την ενθαλπία αντίδρασης (όχι κάθε ενός αντιδρώντος) ανά mole HCl που κάθε φορά προστέθηκε στο θερμιδόμετρο και εκφράστε το αποτέλεσμα για τη μεταβολή της ενθαλπίας σε κάθε πείραμα σε μονάδες kJ/mol.

A

Αντιδρών	V [ml]	T_{α} [$^{\circ}\text{C}$]	T_{τ} [$^{\circ}\text{C}$]	ΔH [J]	n [mol]	ΔH [kJ/mole]
HCl						
NaOH						
H ₂ O						

B

HCl						
H ₂ O						

Γ

HCl						
NaOH						

Ερωτήσεις/Εργασίες

- 1) Εξετάστε αν τα πειραματικά σας δεδομένα συμφωνούν με το νόμο του Hess. Πού μπορεί να οφείλονται τυχόν αποκλίσεις;
- 2) Η θεωρητική τιμή της μεταβολής ενθαλπίας της αντίδρασης εξουδετέρωσης ενός ισχυρού οξέος από μία ισχυρή βάση είναι $-56,2 \text{ kJ/mol}$. Πως συγκρίνεται με το αποτέλεσμα του πειράματός; Σε τί μπορεί να οφείλεται τυχόν διαφορά στις δύο τιμές;
- 3) Γιατί η θερμότητα εξουδετέρωσης ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση είναι σχεδόν σταθερή και ανεξάρτητη από το συγκεκριμένο αντιδρών; Λαμβάνοντας αυτό υπόψη, ποιά είναι η μεταβολή της ενθαλπίας της αντίδρασης διάστασης του νερού;
- 4) 45 g νερού θερμοκρασίας $33 \text{ }^\circ\text{C}$ προστίθενται σε 24 g νερού θερμοκρασίας $21 \text{ }^\circ\text{C}$ που βρίσκονται μέσα σε ένα θερμιδόμετρο. Ποιά θα είναι η τελική θερμοκρασία αν η θερμοχωρητικότητα του θερμιδομέτρου είναι α) $0 \text{ J/}^\circ\text{C}$ και β) $45 \text{ J/}^\circ\text{C}$. Η ειδική θερμότητα του νερού είναι $1 \text{ cal/gr }^\circ\text{C}$.

ΑΣΚΗΣΗ 2

Νόμος της ραδιενεργού διάσπασης

Κινητική πρώτης τάξεως

A → B

Θεωρητική εισαγωγή

Ως ραδιενεργός διάσπαση πυρήνα χαρακτηρίζεται η ιδιότητα που έχουν πολλοί πυρήνες να εκπέμπουν, χωρίς καμιά εξωτερική επίδραση, ένα σωματίο από τα συστατικά τους και να μετατρέπονται σε πυρήνες διαφορετικούς. Την έκλυση ακτινοβολίας που συνοδεύει το φαινόμενο την ονομάζουμε ραδιενέργεια.

Ο ρυθμός με τον οποίο διασπώνται τα ραδιενεργά υλικά είναι ανεξάρτητος από άλλες φυσικές ή χημικές συνθήκες, εξαρτώμενος μόνο από τη φύση του υλικού και την ποσότητα του αδιάσπαστου ραδιενεργού υλικού.

Ας θεωρήσουμε έναν μεγάλο αριθμό πυρήνων ενός συγκεκριμένου ραδιενεργού ισότοπου. Ο ρυθμός διάσπασης (dN/dt), δηλαδή ο αριθμός των πυρήνων που θα διασπαστούν στη μονάδα του χρόνου, είναι ανάλογος του αριθμού N των πυρήνων, που υπάρχουν αδιάσπαστοι τη χρονική εκείνη στιγμή. Αυτό εκφράζεται από τη σχέση:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad [1]$$

όπου λ είναι σταθερά που χαρακτηρίζει το ισότοπο και ονομάζεται σταθερά διάσπασης. Το αρνητικό πρόσημο στη σχέση υπάρχει διότι ο αριθμός των αδιάσπαστων πυρήνων σε κάθε χρονική στιγμή είναι μικρότερος από αυτόν της προηγούμενης. Με ολοκλήρωση της σχέσης αυτής βρίσκουμε τον αριθμό των πυρήνων που έχουν απομείνει αδιάσπαστοι ίσον με:

$$N = N_0 e^{-\lambda t}, \quad [2]$$

όπου N_0 είναι ο αριθμός των αρχικών πυρήνων στη χρονική στιγμή $t=0$. Από την σχέση αυτή βλέπουμε, ότι ο αριθμός των αδιάσπαστων ραδιενεργών πυρήνων μειώνεται εκθετικά με τον χρόνο.

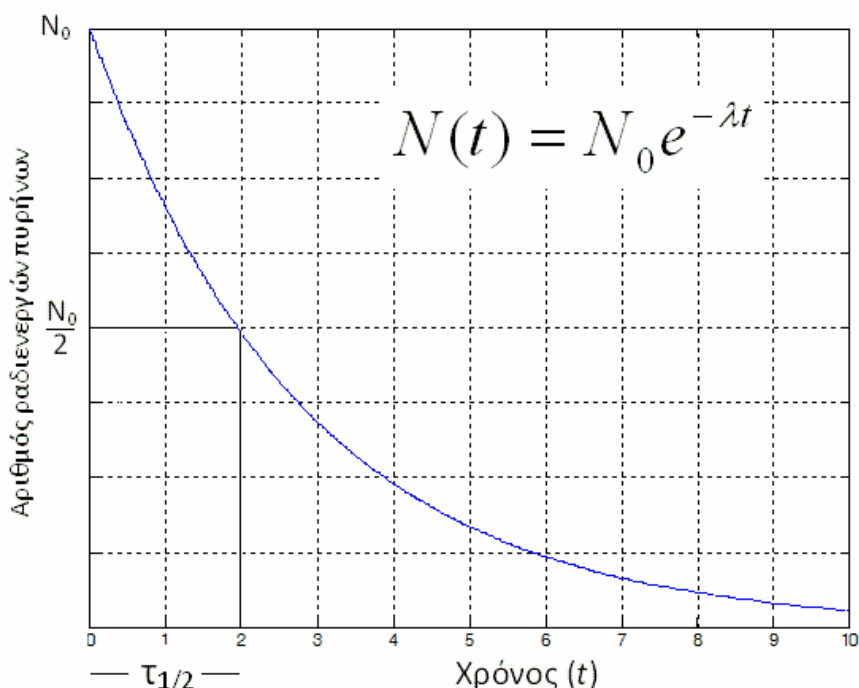
Ο χρόνος $\tau_{1/2}$ που χρειάζεται για να διασπαστεί το μισό των αρχικών πυρήνων είναι ανεξάρτητος του αρχικού αριθμού των πυρήνων. Ο χρόνος $\tau_{1/2}$ ονομάζεται *χρόνος υποδιπλασιασμού* ή *χρόνος ημισείας ζωής* και είναι χαρακτηριστικός για το ισότοπο στο οποίο αναφέρεται. Έχουν βρεθεί χρόνοι φυσικού υποδιπλασιασμού από 10^{-7} s έως 10^{21} έτη.

Για πρακτικούς λόγους πολλές φορές χρειάζεται να ξέρουμε, πόσον χρόνο χρειάζεται μια συγκεκριμένη ποσότητα ενός ραδιενεργού υλικού να διασπαστεί μετασχηματιζόμενη σε μη ραδιενεργό προϊόν. Είναι φανερό, ότι αριθμός N γίνεται μηδέν σε άπειρο χρόνο.

Βέβαια, μετά από κάποιο χρονικό διάστημα η *ενεργότητα* (ρυθμός διασπάσεων) του υλικού γίνεται πολύ μικρή. Αν αναζητήσουμε τον χρόνο $\tau_{1/2}$ μέσα στον οποίο το μισό

του αριθμού N_0 των αρχικών πυρήνων διασπάται, δηλαδή $N = N_0/2$ τότε βρίσκουμε ότι:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda} \quad [3]$$



Σε ένα ραδιενεργό υλικό δεν είναι δυνατόν να προβλέψουμε, ποιος συγκεκριμένος πυρήνας θα υποστεί ραδιενεργή διάσπαση. Το φαινόμενο αυτό συμβαίνει εντελώς τυχαία. Αν για παράδειγμα μπορούσαμε να παρατηρήσουμε έναν και μόνο πυρήνα, δεν θα μπορούσαμε να προβλέψουμε το χρονικό πλαίσιο στο οποίο θα υποστεί διάσπαση.

Παρ' όλα αυτά, εάν μπορούσαμε να παρατηρούμε δύο πυρήνες, τότε θα υπήρχε δυνατότητα να πούμε ότι τώρα έχουμε την διπλάσια πιθανότητα να παρατηρήσουμε την ραδιενεργό διάσπαση ενός εκ των δύο σε ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Η αύξηση δηλαδή του αριθμού των πυρήνων συνεπάγεται και αύξηση της πιθανότητας παρατήρησης του φαινομένου. Στην πραγματικότητα μπορούμε να πούμε ότι η πιθανότητα να παρατηρήσουμε έναν πυρήνα να διασπάται είναι ανάλογη του αριθμού των πυρήνων που υπάρχουν στο δείγμα.

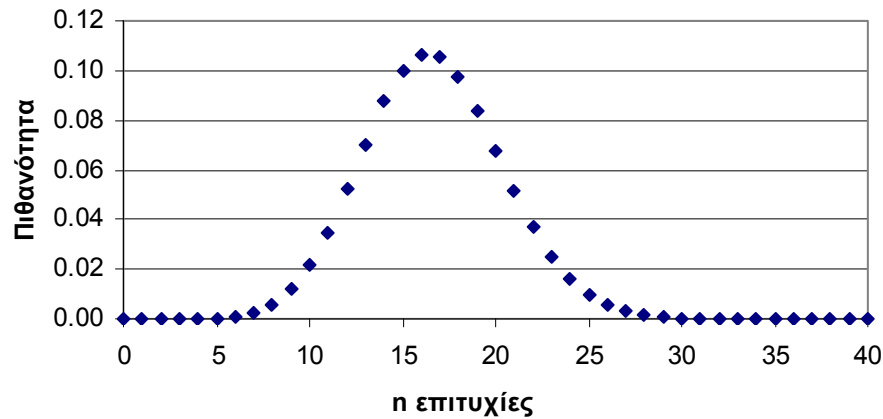
Σκοπός του πειράματος είναι να επιβεβαιώσουμε τον κινητικό νόμο που διέπει την ραδιενεργό διάσπαση χρησιμοποιώντας ζάρια. Με τον τρόπο αυτό γίνεται κατανοητή η «στοχαστική» φύση του φαινομένου αυτού καθώς και όλων των αντιδράσεων που ακολουθούν κινητική πρώτης τάξεως.

Η διωνυμική κατανομή

Η ραδιενεργός διάσπαση αποτελεί παράδειγμα φαινομένων, όπου συμβαίνουν μεταβολές μεταξύ δύο διακριτών καταστάσεων (A σε B) με τυχαίο τρόπο. Μπορούμε να εφαρμόσουμε τις ίδιες στατιστικές αρχές όπως και για την ρίψη ζαριών. Η πιθανότητα P να έλθουν n επιτυχίες σε N δοκιμές, με πιθανότητα επιτυχίας σε κάθε δοκιμή p , δίνεται από την διωνυμική κατανομή:

$$P(n; N, p) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n} \quad [4]$$

Διωνυμική κατανομή
N=100, p=1/6, μ=17



Η αναμενόμενη τιμή των επιτυχιών είναι $E(n) = \langle n \rangle = N \cdot p$ και η τυπική απόκλιση $\sigma = \sqrt{N \cdot p \cdot (1-p)}$. Έστω επιτυχία είναι να φέρουμε άσσο. Η πιθανότητα αυτού του γεγονότος ανά δοκιμή είναι $p=1/6$. Η πιθανότητα να μην έλθει άσσος είναι $q=1-p=5/6$. Εάν ρίξω $N=100$ ζάρια, τότε σύμφωνα με την εξίσωση 4 η πιθανότητα να έλθουν $n=10$ άσσοι θα είναι $P(10; 100, 1/6) = 0.0214$, η αναμενόμενη τιμή του πλήθους των επιτυχιών θα είναι $E(10) = 100 \cdot 1/6 = 17$ και η τυπική απόκλιση $\sigma = \sqrt{100 \cdot 1/6 \cdot 5/6} = 3,727$.

Ας προσπαθήσουμε τώρα να περιγράψουμε στατιστικά το φαινόμενο της ραδιενέργειας, όπου σε κάθε χρονική στιγμή μπορούν να συμβούν γεγονότα στατιστικά ανάλογα με τη ρίψη ζαριών. Δηλαδή, εάν σε κάποια χρονική στιγμή t υπάρχουν N αδιάσπαστοι πυρήνες, με πιθανότητα διάσπασης του καθενός p , τότε το αναμενόμενο πλήθος των διασπάσεων θα είναι $\langle n \rangle = N \cdot p$.

$$\begin{aligned} t_0 &= 0 \cdot \Delta t, N_0 = N_0, \langle n_0 \rangle = N_0 \cdot p \\ t_1 &= 1 \cdot \Delta t, N_1 = N_0 - N_0 \cdot p = N_0(1-p)^1, \langle n_1 \rangle = (N_0 - N_0 \cdot p) \cdot p = N_0(1-p) \cdot p \\ t_2 &= 2 \cdot \Delta t, N_2 = N_0 - N_0 \cdot p - (N_0 - N_0 \cdot p) \cdot p = N_0(1-p)^2, \langle n_2 \rangle = N_0(1-p)^2 \cdot p \\ t_3 &= 3 \cdot \Delta t, N_3 = N_0(1-p)^2 - N_0(1-p)^2 \cdot p = N_0(1-p)^3, \langle n_3 \rangle = N_0(1-p)^3 \cdot p \\ &\vdots \\ &\vdots \end{aligned}$$

Μετά από m ρίψεις, που αντιστοιχούν σε χρονικό διάστημα $t = m \cdot \Delta t$, ο αριθμός των αδιάσπαστων πυρήνων θα είναι $N = N_0(1-p)^m$ και το αναμενόμενο πλήθος των διασπάσεων $\langle n_m \rangle = N_0(1-p)^m p$. Δεδομένου ότι η πιθανότητα p είναι ανάλογη του χρονικού διαστήματος μεταξύ των παρατηρήσεων ($p = \lambda \cdot \Delta t$), και $t = m \cdot \Delta t$, η $p = \lambda \cdot t / m$. Τότε το πλήθος των αδιάσπαστων πυρήνων θα είναι:

$$N = N_0 \left(1 - \frac{\lambda t}{m} \right)^m \quad [5]$$

Η παράσταση αυτή για πολύ μικρά χρονικά βήματα [$\Delta t \rightarrow 0$ ή για μεγάλα m ($m \rightarrow \infty$)] συγκλίνει στη συνάρτηση της εκθετικής απόσβεσης:

$$N = \lim_{n \rightarrow \infty} \left[N_0 \left(1 - \frac{\lambda t}{m} \right)^m \right] = N_0 e^{-\lambda t} \quad [6]$$

Πειραματικό μέρος

Απαιτούμενα όργανα

100 ζάρια, 1 κουτί

- 1) Ρίξτε τα ζάρια σε μια επίπεδη επιφάνεια. Μετά τη ρίψη, θεωρήστε, ότι ένα ζάρι έχει «υποστεί ραδιενεργή διάσπαση», όταν δείχνει «άσο».
- 2) Μετρήστε πόσα ζάρια δείχνουν «άσο» και απομακρύντε τα. Καταγράψτε το ως «ζαριά ένα».
- 3) Τοποθετήστε τα υπόλοιπα ζάρια στο κουτί και επαναλάβετε την ίδια διαδικασία μέχρι να παραμείνουν λιγότερα από έξι ζάρια.
- 4) Επαναλάβετε τη διαδικασία.

Επεξεργασία των μετρήσεων

Ρίψεις	Σειρά A				Σειρά B				Σειρά A+B		
	n	<n>	σ	N	n	<n>	σ	N	n	σ	$N_t = N_A + N_B$
0	0	0	0	100	0	0	0	100	0	0	200
1											
2											
.											
.											
.											

- 1) Υπολογίστε τον αναμενόμενο αριθμό «διασπάσεων» $\langle n \rangle$ για κάθε ρίψη καθώς και την τυπική απόκλιση « σ » με βάση την διωνυμική κατανομή και για τις δύο σειρές των μετρήσεων, καθώς και για το άθροισμά τους. Τί παρατηρείτε;
- 2) Κάντε το διάγραμμα του πλήθους N των ζαριών που παραμένουν μετά την αφαίρεση των άσων ως προς τον αριθμό ρίψης και για τις δύο σειρές των μετρήσεων. Κάντε το ίδιο διάγραμμα και για το άθροισμά τους.
- 3) Σχολιάστε τις διαφορές μεταξύ των διαγραμμάτων.
- 4) Από το διάγραμμα $N(t)$ να υπολογίσετε τον χρόνο ημισείας ζωής του δείγματος και να επαληθεύσετε, ότι η φθίνουσα διαδικασία είναι εκθετική.

Προαιρετικό

Η εξίσωση 6 αποδεικνύεται ακολουθώντας τα εξής βήματα:

1) Δεδομένου ότι $a = e^{\ln a}$ (αφού $\ln a = \ln e^{\ln a}$), $\frac{N}{N_0} = \lim_{m \rightarrow \infty} \left[\left(1 - \frac{\lambda t}{m} \right)^m \right] = e^{\lim_{m \rightarrow \infty} \left[\ln \left(1 - \frac{\lambda t}{m} \right)^m \right]}$

2) $\lim_{m \rightarrow \infty} \left[\ln \left(1 - \frac{\lambda t}{m} \right)^m \right] = \lim_{m \rightarrow \infty} \left[m \ln \left(1 - \frac{\lambda t}{m} \right) \right] = \infty \cdot 0 \rightarrow$ απροσδιόριστο

3) Για να παρακάμψουμε αυτήν τη δυσκολία μεταγράψουμε ως εξής:

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \left[m \ln \left(1 - \frac{\lambda t}{m} \right) \right] = \lim_{m \rightarrow \infty} \left[\frac{\ln \left(1 - \frac{\lambda t}{m} \right)}{\frac{1}{m}} \right] = \frac{0}{0} \rightarrow \text{απροσδιόριστο.}$$

Τώρα όμως μπορούμε να εφαρμόσουμε τον κανόνα του L'Hôpital, παίρνοντας το όριο του κλάσματος των πρώτων παραγώγων ως προς m του αριθμητή και του παρονομαστή:

4) $\lim_{m \rightarrow \infty} \left[\frac{\ln \left(1 - \frac{\lambda t}{m} \right)}{\frac{1}{m}} \right] = \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{d \left[\ln \left(1 - \frac{\lambda t}{m} \right) \right] / dm}{d \left[\frac{1}{m} \right] / dm} = \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{\frac{d}{dm} \left(1 - \frac{\lambda t}{m} \right) / \left(1 - \frac{\lambda t}{m} \right)}{d \left[\frac{1}{m} \right] / dm} =$

$$-\lim_{m \rightarrow \infty} \left[\frac{\frac{\lambda t}{m^2} / \left(1 - \frac{\lambda t}{m} \right)}{\left(\frac{1}{m^2} \right)} \right] = -\lim_{m \rightarrow \infty} \left[\lambda t \cdot \left(1 - \frac{\lambda t}{m} \right) \right] = -\lambda t$$

ΑΣΚΗΣΗ 3

Επίδραση της συγκέντρωσης και της θερμοκρασίας στην ταχύτητα υδρόλυσης του θειοθειικού ιόντος

Θεωρητικό μέρος

Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα μίας αντίδρασης είναι η συγκέντρωση των αντιδρώντων σωμάτων, η θερμοκρασία και οι καταλύτες. Αν σε μία αντίδραση τα A και B είναι αντιδρώντα και το Γ ένα από τα προϊόντα, τότε η ταχύτητα της αντίδρασης, v , μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$v = \frac{d[\Gamma]}{dt} = k \cdot [A]^x \cdot [B]^y \quad [1]$$

όπου [A], [B] και [Γ] είναι οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων A, B και του προϊόντος Γ αντίστοιχα, και x , y είναι σταθερές (όχι απαραίτητα ακέραιες) που εκφράζουν την τάξη της αντίδρασης ως προς κάθε αντιδρών (x ως προς το A και y ως προς το B), ενώ το άθροισμά τους $x+y$ εκφράζει την συνολική τάξη της αντίδρασης. Σημειώνεται ότι οι x και y μπορούν να προσδιοριστούν μόνο πειραματικά και δεν είναι απαραίτητα ίσες με τους συντελεστές στην εξίσωση που εκφράζει την αντίδραση. Η σταθερά k εξαρτάται από την θερμοκρασία και ονομάζεται «σταθερά ταχύτητας».

Στην παρούσα άσκηση θα εξετάσουμε την παρακάτω αντίδραση:



Στην αντίδραση αυτή το κεντρικό άτομο θείου (A.O. = +6) του θειοθειικού ιόντος ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) ανάγεται (δημιουργείται SO_2) ενώ το περιφερειακό άτομο θείου του ίδιου ιόντος (A.O. = -2) οξειδώνεται σε S^0 . Το προϊόν θείο σχηματίζει κολλοειδές διάλυμα καθώς η αντίδραση προχωρά με αποτέλεσμα το διάλυμα της αντίδρασης να γίνεται σταδιακά όλο και λιγότερο διάφανο.

Στην άσκηση θα μετρήσουμε τον χρόνο για τη δημιουργία μίας ορισμένης ποσότητας θείου κρατώντας σταθερή κάθε φορά την αρχική συγκέντρωση του ενός αντιδρώντος (HCl) και μεταβάλλοντας την αρχική συγκέντρωση του θειοθειικού ιόντος. Κατ' αυτόν τον τρόπο μπορούμε να προσδιορίσουμε την εξάρτηση της ταχύτητας της αντίδρασης ($v=C/t$) από την συγκέντρωση του θειοθειικού ιόντος. Για κινητική της μορφής (1) και σταθερή [B] η εξάρτηση του $1/t$ από την αρχική συγκέντρωση του $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $[A]_0$ θα έχει την ακόλουθη μορφή (βλέπε "Παραγωγή των τύπων")

$$\log(t) = -x \log[A]_0 + \text{Const} \quad [3]$$

Δηλαδή η τάξη x της αντίδρασης θα είναι η αρνητική κλίση της ευθείας στο διάγραμμα του $\log(t)$ ως προς $\log[A]_0$.

Στο δεύτερο μέρος της άσκησης θα εξετάσουμε την επίδραση της θερμοκρασίας στην ταχύτητα σχηματισμού μίας ορισμένης ποσότητας προϊόντος S^0 κρατώντας επίσης σταθερές και τις αρχικές συγκεντρώσεις των δύο αντιδρώντων. Η εξάρτηση της σταθεράς ταχύτητας από την θερμοκρασία δίνεται από την εξίσωση του Arrhenius

$$k = A \cdot e^{-E_a / RT}$$

Όπου A είναι ο παράγοντας συχνότητας, R ($=8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$) η παγκόσμια σταθερά των αερίων και E_a η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης.

$$\ln t = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \beta \quad [4]$$

Η σχέση αυτή επιτρέπει τον προσδιορισμό της ενέργειας ενεργοποίησης από ένα διάγραμμα του $\ln t$ ως προς $(1/T)$.

Πειραματικό μέρος

Για κάθε ομάδα απαιτούνται τα παρακάτω όργανα και αντιδραστήρια:

Λευκό χαρτί

5 κωνικές φιάλες των 200 ml

250 ml υδατικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,2M.

50 ml HCl 2M

Χρονόμετρο

Θερμαντική πλάκα

Εκτέλεση

α) Επίδραση συγκέντρωσης θειοθειικού ιόντος στην ταχύτητα υδρόλυσής του

1) Επάνω σε φύλλο λευκού χαρτιού, όπου έχουμε σημειώσει ένα σταυρό, τοποθετούμε κωνική φιάλη με 50 ml διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,2M και 45 ml νερό, και προσθέτουμε 5 ml HCl 2M. Με την προσθήκη του οξέος αρχίζει η μέτρηση του χρόνου. Ανακινούμε ελαφρά τη φιάλη και την αφήνουμε να ηρεμήσει στο διηθητικό χαρτί και ακριβώς επάνω στον σταυρό.

2) Παρατηρούμε κάθετα, μέσα από το διάλυμα, και όταν ο σταυρός πάψει να φαίνεται καλυπτόμενος πλήρως από το παραγόμενο κολλοειδές θείο, σημειώνουμε τον χρόνο.

3) Επαναλαμβάνουμε το πείραμα με 40, 30, 25 και 20 ml διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,2M, 5 ml HCl 2M και το υπόλοιπο κάθε φορά νερό, έως τα 100 ml τελικό όγκο. **Το υδροχλωρικό οξύ προστίθεται πάντοτε τελευταίο.**

V_A [ml]	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ [ml]	V_{HCl} [ml]	$[A]_0$ /mM	t [sec]	$\log[A]_0$	$\log(t)$
50	45	5				
40	55	5				
30	65	5				
25	70	5				
20	75	5				

4) Κατασκευάζουμε διάγραμμα του λογαρίθμου του χρόνου ως προς τον λογάριθμο της αρχικής συγκέντρωσης του θειοθειικού ιόντος.

β) Επίδραση θερμοκρασίας στην ταχύτητα υδρόλυσης του θειοθειικού ιόντος

1) Μέσα σε κωνική φιάλη τοποθετούμε 20 ml διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,2M και 75 ml νερό και την θερμαίνουμε στους 30 °C. Κατόπιν την τοποθετούμε επάνω σε φύλλο διηθητικού χαρτιού, όπου έχουμε σημειώσει ένα σταυρό και προσθέτουμε 5 ml HCl 2M. Με την προσθήκη του HCl αρχίζει η μέτρηση του χρόνου. Παρατηρούμε κάθετα μέσα στο διάλυμα και σημειώνουμε τον χρόνο που πέρασε μέχρι την εξαφάνιση του σταυρού.

2) Επαναλαμβάνουμε την ίδια διαδικασία άλλες τρεις φορές αφού προθερμάνουμε το διάλυμα θειοθειικού νατρίου (πριν την προσθήκη του υδροχλωρικού οξέος) σε θερμοκρασίες 40, 50 και 60 °C.

$T[^\circ\text{C}]$	$T[\text{K}]$	$t[\text{sec}]$	$1/T[\text{K}^{-1}]$	$\ln t$
30				
40				
50				
60				

3) Κάνουμε γραφική παράσταση του $\ln t$ ως προς την αντίστροφη θερμοκρασία.

Ερωτήσεις/Εργασίες

- 1) Να σχολιαστούν και τα δύο διαγράμματα που κατασκευάστηκαν στα α) και β).
- 2) Ποια είναι η τάξη της αντίδρασης ως προς το αντιδρών θειοθειικό νάτριο; Να δικαιολογήσετε την απάντησή σας.
- 3) Πώς πρέπει να εργαστούμε για να προσδιορίσουμε την τάξη της αντίδρασης ως προς το υδροχλωρικό οξύ;
- 4) Η εξάρτηση της ταχύτητας από την θερμοκρασία ακολουθεί την σχέση του Arrhenius;

Παραγωγή της σχέσης [3]

Η ταχύτητα της αντίδρασης θα είναι ο ρυθμός παραγωγής του S . Δηλαδή

$$v = \frac{\Delta[S]}{\Delta t} = \frac{[S]_{\text{τελ}} - [S]_{\text{αρχ}}}{t_{\text{τελ}} - t_{\text{αρχ}}} = \frac{[S]_{\text{τελ}}}{t_{\text{τελ}}}$$

$[S]_{\text{αρχ}}=0$, $t_{\text{αρχ}}=0$. $[S]_{\text{τελ}}$ είναι η συγκέντρωση του S για πλήρη θόλωση του διαλύματος και έχει τιμή ανεξάρτητη από την αρχική συγκέντρωση του $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Από την προηγούμενη εξίσωση και την [1] έχουμε

$$v = \frac{[S]_{\tau_{ελ}}}{t_{\tau_{ελ}}} = k[A]_0^x[B]^y \Rightarrow \log[S]_{\tau_{ελ}} + \log\left(\frac{1}{t_{\tau_{ελ}}}\right) = \log k + x \log[A]_0 + y \log[B] \quad [5]$$

Στην εξίσωση αυτή $[A]_0$ είναι η αρχική συγκέντρωση του $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ και $[B]$ η συγκέντρωση του HCl (σταθερή). Μετονομάζοντας $t_{\tau_{ελ}} \rightarrow t$ και συγκεντρώνοντας όλους τους σταθερούς όρους σε έναν προκύπτει:

$$\log(t) = -x \log[A]_0 + \text{Const}$$

Παραγωγή της σχέσης [4]

Λογαριθμίζοντας την εξίσωση του Arrhenius παίρνουμε:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

Από την (5), επίσης με λογαρίθμιση, προκύπτει:

$$\ln k = \ln \frac{[S]_{\tau_{ελ}}}{[A]_0^x[B]^y} + \ln \left(\frac{1}{t} \right)$$

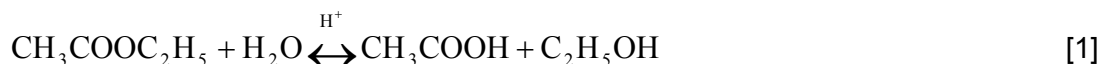
Από τις δύο παραπάνω σχέσεις και λαμβάνοντας υπόψη ότι οι $[S]_{\tau_{ελ}}$, $[A]_0$ και $[B]$ είναι σταθερές, καταλήγουμε σε μια γραμμική σχέση μεταξύ $\ln t$ και $(1/T)$:

$$\ln t = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \beta$$

ΑΣΚΗΣΗ 4

Επίδραση της θερμοκρασίας στη σταθερά ταχύτητας υδρολύσεως του οξικού αιθυλεστέρα

Ο οξικός αιθυλεστέρας υδρολύεται σύμφωνα με την αντίδραση:



Η αντίδραση γίνεται παρουσία οξέος

Όταν έχουμε αραιό διάλυμα, δηλαδή η συγκέντρωση του ύδατος είναι πολύ μεγάλη τότε η ποσότητα του νερού που αντιδρά είναι αμελητέα συγκρινόμενη με την συνολική ποσότητα ύδατος που υπάρχει στο διάλυμα της αντίδρασης. Μπορούμε τότε να θεωρήσουμε σταθερή την $[\text{H}_2\text{O}]$ και ο νόμος της ταχύτητας θα γράφεται:

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{dt} = k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \quad [2]$$

όπου k η φαινομενική σταθερά ταχύτητας υδρόλυσης του οξικού αιθυλεστέρα. Η αντίδραση τώρα είναι ψευδοπρώτης τάξης.

Στις αντιδράσεις πρώτης τάξης η σχέση που συνδέει τα αντιδρώντα με την σταθερά ταχύτητας είναι:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_t} \quad [3]$$

όπου C_0 και C_t η συγκέντρωση του οξικού αιθυλεστέρα σε χρόνο 0 και t αντίστοιχα.

Ο πιο εύκολος τρόπος για να παρακολουθήσουμε την εξέλιξη της αντίδρασης είναι να μελετήσουμε την παραγωγή του οξικού οξέως το οποίο φυσικά μειώνει το pH του διαλύματος ανάλογα με την συγκέντρωσή του. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με ογκομέτρηση εξουδετέρωσης.

Η υδρόλυση του οξικού αιθυλεστέρα γίνεται τόσο σε όξινο όσο και σε αλκαλικό περιβάλλον. Σε όξινο περιβάλλον το οξύ δρα σαν καταλύτης, γεγονός που αποδεικνύεται από το ότι, εάν η αντίδραση γίνει σε διαφορετικές συγκεντρώσεις οξέος η k είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του οξέος.

Έστω ότι χρησιμοποιούμε υδροχλωρικό οξύ σαν καταλύτη με αρχική συγκέντρωση εστέρα C_0 και υδροχλωρικού οξέος C_{HCL} . Στην αρχή της αντίδρασης ($t=0$) απομακρύνεται μία ποσότητα αντιδρώντος μίγματος, έστω U (ml), η οποία εξουδετερώνεται με V_0 (ml) ενός διαλύματος NaOH κανονικότητας C_B . Σε χρονική στιγμή t και στο τέλος του πειράματος ($t \rightarrow \infty$) όταν δηλαδή έχει αντιδράσει όλος ο οξικός αιθυλεστέρας, οι συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων φαίνονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1

Μεταβολή των συγκεντρώσεων κατά την πρόοδο της αντίδρασης

	$t = 0$	t	$t \rightarrow \infty$
$C(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)$	C_0	C_t	0
C_{HCL}	C_{HCL}	C_{HCL}	C_{HCL}
$C(\text{CH}_3\text{COOH})$	0	$C_0 - C_t$	C_0
$V(\text{NaOH})$	V_0	V_t	V_∞

Σε κάθε χρονική στιγμή τα γραμμοϊσοδύναμα της βάσης είναι ίσα με τα γραμμοϊσοδύναμα του οξέος.

Επομένως για :

$$t = 0 \quad C_B V_0 = C_{\text{HCL}} U \quad [4]$$

$$t \quad C_B V_t = [C_{\text{HCL}} + (C_0 - C_t)] U \quad [5]$$

$$t \rightarrow \infty \quad C_B V_\infty = (C_{\text{HCL}} + C_0) U \quad [6]$$

Από τις σχέσεις 4, 5, και 6 λύνοντας ως προς C_0 και C_t και αντικαθιστώντας στην 3 προκύπτει η σχέση:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t} \Rightarrow \ln \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t} = kt \quad [7]$$

Εάν γνωρίζουμε τις καταναλώσεις V_0 , V_t και V_∞ , μπορούμε να υπολογίσουμε την ειδική ταχύτητα της υδρόλυσης k , από την κλίση του διαγράμματος της εξίσωσης [7].

Η ταχύτητα μιας απλής χημικής αντίδρασης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, αρκεί η υψηλότερη θερμοκρασία να μην προκαλεί δευτερογενείς τροποποιήσεις κάποιου αντιδρώντος συστατικού ή του καταλύτη. Σύμφωνα με τον κανόνα του Arrhenius - μία προσέγγιση που χρησιμοποιείται συχνά για αντιδράσεις που τελούνται στην περιοχή των θερμοκρασιών δωματίου - η ταχύτητα αντίδρασης διπλασιάζεται όταν η θερμοκρασία αυξηθεί κατά 10 °C.

Η σταθερά υδρόλυσης του εστέρα είναι εκθετική συνάρτηση της απόλυτης θερμοκρασίας T και δίνεται από της εξίσωση του Arrhenius:

$$k = A e^{-E_a / RT} \quad [8]$$

Όπου A είναι ο παράγοντας συχνότητας, R ($=8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) η παγκόσμια σταθερά των αερίων και E_a η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης. Λογαριθμίζοντας παίρνουμε:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad [9]$$

Οι όροι $\ln k$ και $\ln A$ αναφέρονται στα αριθμητικά μέρη μόνο των k και A . Συνήθως, A και E_a έχουν περίπου σταθερές τιμές για μέτρια περιοχή θερμοκρασιών. Το διάγραμμα $\ln k$ ως προς $1/T$ δίνει ευθεία της οποίας η κλίση είναι ίση με $-E_a/R$ και η τεταγμένη επί την αρχή ίση με $\ln A$.

Εναλλακτικά, γνωρίζοντας τις φαινομενικές σταθερές ταχύτητας k_1 και k_2 σε δύο αντίστοιχες θερμοκρασίας T_1 και T_2 έχουμε:

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_1} \quad \text{και} \quad \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_2} \quad [10]$$

και τελικά αφαιρώντας παίρνουμε:

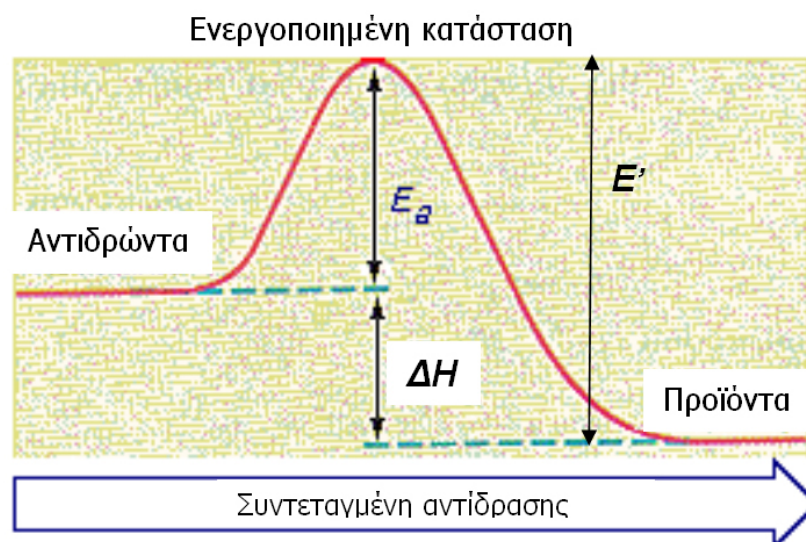
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} \Rightarrow E_a = R \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad [11]$$

Εφαρμόζοντας την εξίσωση [11] μπορούμε να υπολογίσουμε την E_a . Η ποσότητα A παριστάνει την συνολική συχνότητα των συγκρούσεων ανάμεσα στα αντιδρώντα μόρια. Ο εκθετικός παράγοντας παραπέμπει στον κανόνα κατανομής του Boltzmann και παριστάνει το κλάσμα των μοριακών συγκρούσεων που έχουν ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από την ενέργεια ενεργοποίησης. Ο όρος A , περιλαμβάνει δύο ποσότητες, τη συχνότητα των συγκρούσεων των μορίων και την πιθανότητα οι συγκρούσεις να γίνουν με τα μόρια σε ευνοϊκή κατεύθυνση ώστε να έχουμε δημιουργία προϊόντος. Η ενέργεια ενεργοποίησης αντιστοιχεί στην κρίσιμη (οριακή) ενέργεια ενεργοποίησης, δηλαδή στην επιπλέον ενέργεια που πρέπει να προσλάβουν τα αντιδρώντα μόρια για να δώσουν προϊόντα. Στο ενεργειακό διάγραμμα της αντίδρασης (σχήμα 1) η E_a είναι η διαφορά ενέργειας μεταξύ της αρχικής κατάστασης των αντιδρώντων και της κορυφής του ενεργειακού όρους όπου υπάρχει η ενεργοποιημένη κατάσταση. Η ενεργοποιημένη κατάσταση είναι ένα ενδιάμεσο στάδιο που ονομάζεται ενεργοποιημένο σύμπλοκο ή πιο σωστά μεταβατική κατάσταση.

Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι πάντα θετική και ίση με τη μοριακή αύξηση σε ενέργεια που απαιτείται προτού σχηματιστούν τα προϊόντα. Στο σχήμα 1 η αντίδραση είναι εξώθερμη καθώς τα προϊόντα της αντίδρασης βρίσκονται σε χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο από τα αντιδρώντα. Εάν πρόκειται να γίνει η αντίστροφη αντίδραση, η ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση αυτή, E' , συνδέεται με τη σχέση:

$$E_a - E' = \Delta H$$

Το πρόσημο της ΔH εξαρτάται από το σχετικό μέγεθος των δύο ενεργειών ενεργοποίησης.



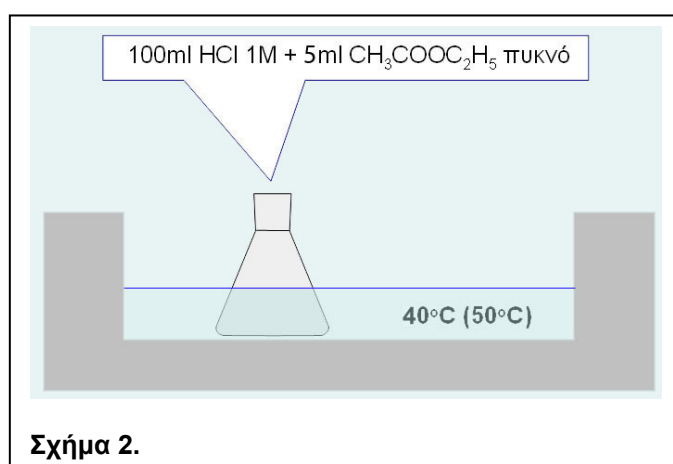
Σχήμα 1. Ενεργειακό διάγραμμα της αντίδρασης

Πειραματικό μέρος

Προκειμένου να μετρηθούν οι k_1 και k_2 της υδρόλυσης του οξικού αιθυλεστέρα σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες, αφήνουμε την αντίδραση να εξελιχθεί σε θερμοστάτη στους $40\text{ }^\circ\text{C}$ και $50\text{ }^\circ\text{C}$ αντιστοίχως. Για να εφαρμόσουμε την Εξ. 3, θα πρέπει να πάρουμε μετρήσεις της συγκέντρωσης του οξικού αιθυλεστέρα σε διαφορετικές χρονικές στιγμές της πορείας της αντίδρασης. Από την κλίση του διαγράμματος $\ln(C_0/C_t)$ ως προς t θα προσδιορίζαμε την k . Αντί να παρακολουθήσουμε την φθίνουσα συγκέντρωση του οξικού αιθυλεστέρα, μπορούμε να παρακολουθήσουμε την αυξανόμενη συγκέντρωση του προϊόντος οξικού οξέος (ίδια σταθερά ταχύτητας) μετρώντας την ποσότητα του NaOH που απαιτείται για την εξουδετέρωσή του. Έτσι μετρούμε τους όγκους V_t για να κάνουμε χρήση της Εξ. 7.

Διαλύματα:

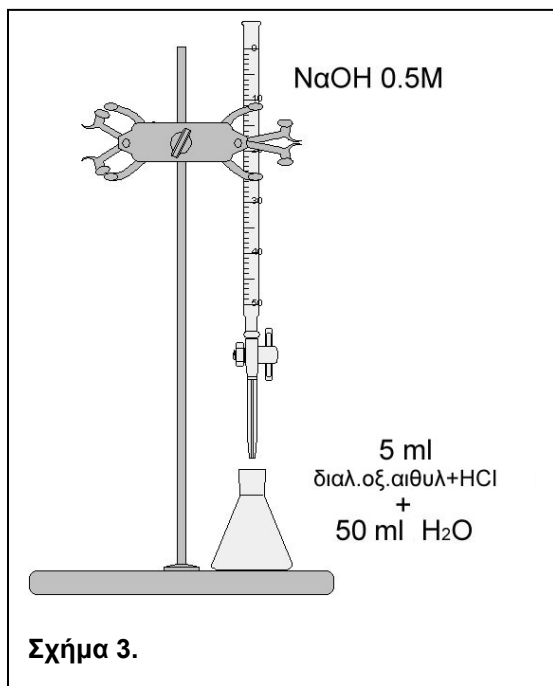
1. 100 ml HCl 1M
2. 5 ml πυκνού $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$
3. 100 ml NaOH 0.5M
4. Σταγόνες δείκτη φαινολοφθαλεΐνης



- Γεμίζουμε προχοΐδα (Σχ.3) με διάλυμα NaOH 0.5M.
- Σε κωνική φιάλη των 200ml μεταφέρουμε 100ml διαλύματος HCl 1M. Η φιάλη τοποθετείται σε θερμοστάτη (υδατόλουτρο, Σχ.2) ώστε το διάλυμα του οξέος να αποκτήσει την θερμοκρασία του πειράματος ($40\text{ }^\circ\text{C}$ μια ομάδα, $50\text{ }^\circ\text{C}$ μια άλλη). Περιμένουμε περίπου 15 min πριν προσθέσουμε 5 ml οξικού αιθυλ-

εστέρα (πυκνός). Ανακινούμε έντονα τη φιάλη για περίπου 15 sec, ώστε να διαλυθεί ο οξικός αιθυλεστέρας. Η στιγμή της προσθήκης λαμβάνεται ως σημείο έναρξης της αντίδρασης.

- Απομακρύνουμε αμέσως 5ml από το διάλυμα της αντίδρασης και τα μεταφέρουμε σε κωνική φιάλη που περιέχει περίπου 50ml ύδατος. Το δείγμα τιτλοδοτείται με διάλυμα NaOH 0,5M παρουσία δείκτη φαινολοφθαλείνης (3 σταγόνες). Η κατανάλωση είναι το V_0 .



- Σε τακτά χρονικά διαστήματα από την έναρξη του πειράματος (5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 και 40 min) απομακρύνουμε με σιφώνιο πλήρωσης 5ml από το διάλυμα της αντίδρασης τα οποία τιτλοδοτούνται με τον ίδιο τρόπο με το διάλυμα NaOH. Οι καταναλώσεις αυτές είναι τα V_t .
- Μετά την τελευταία ογκομέτρηση απομακρύνεται η κωνική από το θερμοστάτη και τοποθετείται σε υδατόλουτρο σε θερμοκρασία 60°C-65°C για 15min ώστε να ολοκληρωθεί γρήγορα η υδρόλυση. Αποφεύγεται η περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας επειδή είναι πιθανή η εξάτμιση των πτητικών συστατικών. Μετά τη θέρμανση η κωνική φιάλη ψύχεται εξωτερικά

ώστε το μείγμα να αποκτήσει τη θερμοκρασία του πειράματος. 5ml του μείγματος τιτλοδοτούνται με το διάλυμα του NaOH και η κατανάλωση αυτή είναι το V_∞ .

Κάθε ομάδα παίρνει από μια άλλη τα αποτελέσματα για την θερμοκρασία που δεν εργάστηκε η ίδια. Έτσι, όλες οι ομάδες θα επεξεργασθούν δύο σειρές δεδομένων, για 40 °C και 50 °C.

Επεξεργασία αποτελεσμάτων

Τα πειραματικά αποτελέσματα παρουσιάζονται σε πίνακα της μορφής του Πίνακα 2 (χωριστοί πίνακες για κάθε θερμοκρασία).

Πίνακας 2

Υπολογισμός σταθεράς υδρόλυσης

$$T=273+40 \text{ K}$$

α/α	t (min)	V_t (ml)	$V_\infty - V_t$ (ml)	$(V_\infty - V_0)/(V_\infty - V_t)$	$\ln[(V_\infty - V_0)/(V_\infty - V_t)]$
1	0				
2	5				
3	10				
.	.				

$$T=273+50 \text{ K}$$

α/α	t (min)	V_t (ml)	$V_\infty - V_t$ (ml)	$(V_\infty - V_0)/V_\infty - V_t$	$\ln[(V_\infty - V_0)/V_\infty - V_t]$
1	0				
2	5				
3	10				
.	.				

Σε ένα διάγραμμα του $\ln(V_\infty - V_0)/V_\infty - V_t$ ως προς t για τις δύο θερμοκρασίες θα προκύψουν δύο ευθείες. Από τις κλίσεις των ευθειών (γραφικά ή με το Excel) υπολογίζονται τα k_1 και k_2 σε min^{-1} .

Στην συνέχεια με τη βοήθεια της εξίσωσης [11] υπολογίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης E_a .

Ερωτήσεις

Μετά από το πέρας της πιλοδότησης και την αλλαγή του χρώματος του διαλύματος δεν παρατηρείται περαιτέρω αλλαγή του χρώματος με την πάροδο του χρόνου. Πώς εξηγείται αυτό;