

ΑΣΚΗΣΗ 5^η

ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΣΤΗ ΣΥΜΠΛΟΚΗ ΕΝΩΣΗ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

Εισαγωγή

Η πορεία μιας χημικής αντίδρασης εξαρτάται από δυο σημαντικούς παράγοντες: τον *θερμοδυναμικό* και τον *κινητικό*. Η χημική θερμοδυναμική μελετά τη μεταβολή της ενέργειας ενός συστήματος και προσδιορίζει την κατεύθυνση και την αυθόρμητη (χωρίς εξωτερικό έργο) διεξαγωγή μιας χημικής αντίδρασης. Ενώ η θερμοδυναμική προβλέπει το βαθμό μιας αντίδρασης (απόδοση) προς μια κατεύθυνση, ωστόσο δεν μας λέει πόσο γρήγορα αυτή θα λάβει χώρα. Η χημική κινητική μελετά την ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων συναρτήσει διαφόρων παραγόντων (συγκέντρωση, πίεση, θερμοκρασία, επίδραση καταλυτών κ.ά.). Τέτοιες μελέτες μας βοηθούν να κατανοήσουμε τους μηχανισμούς με τους οποίους τα αντιδρώντα μετατρέπονται σε προϊόντα.

Στις χημικές αντιδράσεις, η ταχύτητα της αντίδρασης ορίζεται ως η μεταβολή στη συγκέντρωση οποιοδήποτε αντιδρών με το χρόνο ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ s}^{-1}$), καλούμενη ως μεταβολή προόδου της αντιδράσεως.

Έστω ότι δύο χημικά συστατικά A και B αντιδρούν μεταξύ τους και σχηματίζουν προϊόν P κατά την αντίδραση:



η ταχύτητα αυτής της αντίδρασης θα είναι:

$$\text{ταχύτητα} = -(1/\alpha)d[\text{A}]/dt = -(1/\beta)d[\text{B}]/dt = d[\text{P}]/dt = k[\text{A}]^m[\text{B}]^n \quad (2)$$

όπου k η σταθερά της ταχύτητας (σε $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^{(1-m-n)}\text{ s}^{-1}$) η οποία εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

Στην εξίσωση (2) οι εκθέτες m και n ονομάζονται η τάξη της αντίδρασης, δηλ. μια αντίδραση μπορεί να είναι m τάξεως ως προς το αντιδρών A και n τάξεως ως προς το αντιδρών B. Το άθροισμα m+n εκφράζει τη τάξη της συνολικά παρατηρούμενης αντίδρασης. Γενικά δεν είναι απαραίτητο η μοριακότητα μιας χημικής αντίδρασης ($\alpha+\beta$) να ισούται με την τάξη της αντίδρασης (m+n). Όταν ισχύει κάτι τέτοιο τότε υποδηλώνεται πολύπλοκος μηχανισμός αντίδρασης.

Αντίδραση πρώτης τάξεως

Μια μη αντιστρεπτή αντίδραση πρώτης τάξεως έχει τη γενική μορφή:



Η ταχύτητα μιας πρώτης τάξεως αντίδρασης είναι:

$$\text{ταχύτητα} = -d[A]/t = k[A] \rightarrow d[A]/[A] = -k dt \quad (4)$$

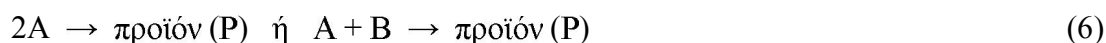
Αν $[A]_0$ και $[A]_t$ είναι η συγκέντρωση του A σε χρόνο $t_0=0$ και t αντίστοιχα, το ολοκλήρωμα της εξίσωσης (4) από χρόνο t_0 έως t δίνει:

$$\ln[A]_t/[A]_0 = -kt \rightarrow \ln([A]_t/[A]_0) = -kt \quad (5)$$

Από την παραπάνω εξίσωση παρατηρούμε ότι η γραφική παράσταση του $\ln([A]_t/[A]_0)$ σαν συνάρτηση του χρόνου t δίνει ευθεία γραμμή που αρχίζει από το μηδέν των αξόνων με κλίση k.

Αντίδραση δεύτερης τάξεως

Μια μη αντιστρεπτή αντίδραση δεύτερης τάξεως έχει τη γενική μορφή:



Η ταχύτητα μιας δεύτερης τάξεως αντίδρασης είναι:

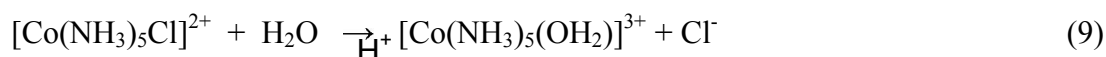
$$\text{ταχύτητα} = -d[A]/t = k[A]^2 \quad (\text{ή} = k[A][B]) \rightarrow d[A]/[A]^2 = -k dt \quad (7)$$

Ολοκληρώνοντας την εξίσωση (7) από χρόνο $t=0$ έως t έχουμε:

$$1/[A]_t - 1/[A]_0 = kt \rightarrow 1/[A]_t = kt + 1/[A]_0 \quad (8)$$

Σ' αυτή την περίπτωση η σταθερά της ταχύτητας k υπολογίζεται από την κλίση της γραφικής παράστασης του $1/[A]$ σαν συνάρτηση του χρόνου t.

Σε αυτή την άσκηση θα μελετήσετε την κινητική της αντίδρασης υποκατάστασης των ιόντων Cl^- του συμπλόκου $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ από μόρια H_2O σε όξινο υδατικό διάλυμα.



Η αντίδραση υποκατάστασης μπορεί να λάβει χώρα με τους μηχανισμούς $\text{S}_{\text{N}}1$ και $\text{S}_{\text{N}}2$. Σύμφωνα με τον μηχανισμό $\text{S}_{\text{N}}1$ το καθοριστικό βήμα στην ταχύτητα αυτής της αντίδρασης είναι η διάσπαση του δεσμού Co-Cl. Το ενδιάμεσο δραστικό προϊόν που σχηματίζεται φέρει μια κενή θέση συναρμογής πάνω στο Co η οποία συμπληρώνεται γρήγορα από ένα μόριο H_2O . Στο μηχανισμό $\text{S}_{\text{N}}2$ το καθοριστικό βήμα στην ταχύτητα υποκατάστασης περιλαμβάνει την προσβολή του συμπλόκου του Co(III) από ένα μόριο H_2O . Αυτή η διαδικασία σχηματίζει ένα ενδιάμεσο δραστικό σύμπλοκο (επτασυναρμοσμένο Co) το οποίο γρήγορα διώχνει ένα ιόν Cl^- και σχηματίζει το τελικό προϊόν.

Ενώ οι μηχανισμοί S_N1 και S_N2 είναι πολύ διαφορετικοί μεταξύ τους, πειραματικά είναι πολύ δύσκολο να ταυτοποιηθούν. Συγκεκριμένα, για την αντίδραση υποκατάστασης του συμπλόκου $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ ο μηχανισμός S_N1 προβλέπει ταχύτητα πρώτης τάξεως:

$$\text{ταχύτητα} = k_1[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}] \quad (10)$$

όπου k_1 η σταθερά της πρώτης-τάξεως ταχύτητας (σε s^{-1}).

Ο μηχανισμός S_N2 προβλέπει μια δεύτερης τάξεως ταχύτητα:

$$\text{ταχύτητα} = k_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}][\text{H}_2\text{O}] \quad (11)$$

όπου k_2 είναι η σταθερά της δεύτερης-τάξεως ταχύτητας (σε $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$).

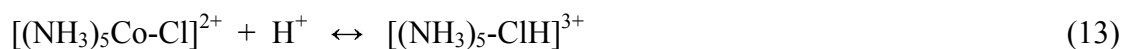
Εάν τώρα η αντίδραση λάβει χώρα μέσα σε ένα υδατικό διάλυμα, τότε το H_2O θα βρίσκεται σε πολύ μεγάλη περίσσια και, συνεπώς, θα καταναλωθεί αναλογικά μια πολύ μικρή ποσότητα. Σ' αυτή την περίπτωση μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η συγκέντρωση του νερού $[\text{H}_2\text{O}]$ παραμένει σταθερή και, τότε, η ταχύτητα της αντίδρασης δίνεται:

$$\text{ταχύτητα} = k_{\text{obs}}[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}] \quad (12)$$

όπου $k_{\text{obs}}=k_2[\text{H}_2\text{O}]$.

Συνεπώς, ενώ οι μηχανισμοί S_N1 και S_N2 είναι πολύ διαφορετικοί μεταξύ τους, εντούτοις σε υδατικό διάλυμα και οι δύο περιγράφονται από την ίδια μαθηματική εξίσωση. Πειραματικά και για τους δυο μηχανισμούς η αντίδραση φαίνεται να υπακούει στο νόμο της ταχύτητας πρώτης τάξεως.

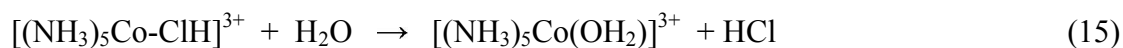
Ένας τρίτος πιθανός μηχανισμός είναι η όξινη καταλυτική αντίδραση. Στην όξινη καταλυτική αντίδραση, ένα άτομο πρωτονίου ενώνεται με ένα ιόν Cl^- σύμφωνα με την αντίδραση:



Σύμφωνα με αυτόν το μηχανισμό η ταχύτητα υποκατάστασης δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\text{ταχύτητα} = k[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}][\text{H}^+] \quad (14)$$

Η ομάδα HCl είναι ασθενέστερος υποκαταστάτης από το Cl^- , με αποτέλεσμα το HCl να φεύγει εύκολα αφήνοντας πίσω του μια κενή θέση συναρμογής στο Co η οποία αναπληρώνεται γρήγορα από ένα μόριο H_2O .



Εάν θεωρήσουμε ότι αυτή η διαδικασία είναι το καθοριστικό βήμα της αντίδρασης, τότε η ταχύτητα της αντίδρασης δίνεται:

$$\text{ταχύτητα} = k_3K[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}][\text{H}^+] \quad (16)$$

όπου K η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης (13), $K=[(\text{NH}_3)_5\text{CoClH}^{3+}]/([\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}][\text{H}^+])$.

Από την παραπάνω ανάλυση προκύπτει ότι σε αυτό το μηχανισμό η σταθερά της ταχύτητας k ισούται με το γινόμενο της σταθεράς ταχύτητας του καθοριστικού βήματος της αντίδρασης k_3 με τη σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης K ($k=k_3K$).

Πειραματικό μέρος

Σε αυτή την άσκηση θα υπολογίσετε την ταχύτητα ενυδάτωσης του συμπλόκου $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ σε υδατικά διαλύματα με διαφορετική συγκέντρωση H^+ . Επίσης από τα πειραματικά σας δεδομένα θα προτείνετε έναν πιθανό μηχανισμό με τον οποίο οδεύει η αντίδραση. Η ταχύτητα μετατροπής του ενός συμπλόκου $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ στο άλλο $\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)^{3+}$ θα μελετηθεί με φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV/vis).

Μέσα σε τέσσερις ογκομετρικές φιάλες των 50 mL παρασκευάστε ισάριθμα διαλύματα νιτρικού οξέως, το πρώτο με συγκέντρωση 0.05 M HNO_3 , το δεύτερο με συγκέντρωση 0.10 M HNO_3 , το τρίτο με συγκέντρωση 0.30 M HNO_3 , και το τέταρτο με συγκέντρωση 0.60 M HNO_3 (Σημείωση: η συγκέντρωση του πυκνού διαλύματος 70% w/w HNO_3 είναι 15.9 M). Έπειτα σε κάθε διάλυμα προσθέστε 0.15 g (0.6 mmol) συμπλόκου $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ και αναδεύστε καλά τη φιάλη μέχρι να διαλυθεί όλο το στερεό. Τοποθετήστε τις φιάλες μέσα σε ένα υδατόλουτρο στους 60 °C και αφήστε τις για 15 min περίπου. Έπειτα συλλέξτε ~10 mL από κάθε διάλυμα με ένα ογκομετρικό σιφόνι, καταγράψτε το χρόνο και τοποθετήστε το μέσα σε μια κυψελίδα. Μετρήστε το φάσμα απορρόφησης κάθε διαλύματος με ακτινοβολία διέγερσης στα 550 nm. Επαναλάβετε την ίδια διαδικασία άλλες 9 φορές για τα τέσσερα διαλύματα ανά χρονικό διάστημα 15 min περίπου. Όταν μεταχειρίζεστε τις κυψελίδες μην αγγίζετε τη λεία επιφάνεια και φροντίστε να είναι πάντα καθαρή. Μετά από κάθε μέτρηση, καθαρίστε τις κυψελίδες με νερό και ακετόνη και ξήρανση στον αέρα.

Για την κινητική μελέτη θεωρούμε ότι η ταχύτητα της αντίδρασης είναι πρώτου βαθμού ως προς την συγκέντρωση του συμπλόκου $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$. Και οι δύο μηχανισμοί $\text{S}_{\text{N}}1$ και $\text{S}_{\text{N}}2$ προβλέπουν για την ταχύτητα της αντίδρασης: ταχύτητα = $k_{\text{obs}}[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}]$. Εάν θεωρήσουμε ότι η αντίδραση καταλύεται από οξύ, τότε η ταχύτητα της αντίδρασης δίνεται: ταχύτητα = $k[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}][\text{H}^+]^n$, όπου $n=1,2,3, \dots$ είναι η τάξη της αντίδρασης ως προς το πρωτόνιο. Όταν το οξύ βρίσκεται σε πολύ μεγάλη περίσσια, όπως συμβαίνει εδώ, ουσιαστικά δεν καταναλώνεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης και, συνεπώς, ο όρος $[\text{H}^+]^n$ παραμένει πρακτικά σταθερός. Σ' αυτήν την περίπτωση η ταχύτητα της αντίδρασης δίνεται: ταχύτητα = $k_{\text{obs}}[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}]$, όπου $k_{\text{obs}}=k[\text{H}^+]^n$, η οποία είναι μια αντίδραση ψευδοπρώτης τάξεως. Συνεπώς, ανεξάρτητα από τον μηχανισμό της

αντίδρασης, η σταθερά της ταχύτητας k_{obs} μπορεί να υπολογιστεί από το διάγραμμα της κινητικής πρώτης-τάξεως.

Από τα δεδομένα της απορρόφησης και του χρόνου της αντίδρασης θα υπολογίσετε τη σταθερά της αντίδρασης k_{obs} καθώς επίσης θα προσδιορίσετε αν αυτή εξαρτάται ή όχι από την συγκέντρωση του οξέως $[\text{H}^+]$. Η σταθερά της ταχύτητας πρώτης τάξεως k_{obs} υπολογίζεται από την κλίση της γραφικής παράστασης του $\ln(A-A_{\infty})$ συναρτήσει του χρόνου t , όπου A η απορρόφηση του διαλύματος στη χρονική στιγμή t και A_{∞} η απορρόφηση του συμπλόκου $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{3+}$ (δηλ. σε άπειρο χρόνο, $t \rightarrow \infty$) ίση με $21.0 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ στα 550 nm.

Ερωτήσεις

1. Υπολογίστε τη σταθερά ταχύτητας για τα τέσσερα διαλύματα.
2. Η σταθερά ταχύτητας εξαρτάται ή όχι από την συγκέντρωση του οξέως;
3. Σύμφωνα με τα πειραματικά σας δεδομένα προτείνετε ένα μηχανισμό υποκατάστασης του ιόντος Cl^- από ένα μόριο H_2O στο σύμπλοκο $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$.
4. Εξηγήστε για ποιο λόγο στην κινητική μελέτη χρησιμοποιήσατε διάλυμα HNO_3 και όχι διάλυμα HCl .

Βιβλιογραφία

Levenspiel, O. *Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1999, Chap. 2.

Σδούκος, Α.Θ.; Πομόνης, Φ.Ι. *Χημικές διεργασίες της χημικής τεχνολογίας*, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, 1992.

Chan, S.C.; Hui, K.Y.; Miller, J.; Tsang, W.S. *J. Chem. Soc.* **1965**, 3207.

Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 524.