

การทดลอง  
จลนพลศาสตร์เคมี

# การทดลองที่ 1

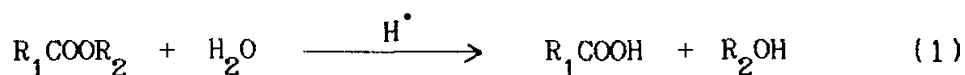
## จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส ของเอสเทอร์

### จุดประสงค์

1. ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสเอสเทอร์ เมื่อมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 25 °C
2. หาค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยา และทดสอบว่าปฏิกิริยาเป็นชนิดอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo First Order)

### ทฤษฎี

ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสเอสเทอร์ เมื่อมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



เมื่อ  $R_1$  และ  $R_2$  คือหมู่อัลคิล (alkyl group) เนื่องจากกรดหนึ่งโมเลกุลเกิดจากการแยกสลายของเอสเทอร์หนึ่งโมเลกุลเท่านั้น ดังนั้นปริมาณของเอสเทอร์ที่ทำปฏิกิริยาสามารถวัดได้โดยตรงจากความเป็นกรดที่เพิ่มขึ้น อัตราสำหรับปฏิกิริยาชนิดนี้ เขียนได้ในรูปสมการอนุพันธ์เป็น

$$-\frac{d[R_1COOR_2]}{dt} = k[R_1COOR_2][H_2O][H^+] \quad (2)$$

เมื่อ  $k$  คือค่าคงที่อัตรา  $[R_1COOR_2]$   $[H_2O]$  และ  $[H^+]$  คือ ความเข้มข้นของเอสเทอร์ น้ำ และกรด ที่เวลาใด ๆ ตามลำดับ พิจารณาสมการ (2) อันดับของปฏิกิริยาควรจะเป็นลักษณะของปฏิกิริยาอันดับสาม แต่เนื่องจาก  $H^+$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และน้ำเป็นตัวทำละลายที่มีปริมาณมากเกินไป ซึ่งช่วยไม่ให้ปฏิกิริยาเกิดการย้อนกลับ ฉะนั้นอันดับที่แท้จริง

ของปฏิกิริยาควรเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ที่เรียกว่า ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (pseudo first order) จะทำให้เขียนสมการ (2) ได้ใหม่โดยรวมกับแฟกเตอร์ความเข้มข้นที่คงที่เข้ากับค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาเป็น

$$-\frac{d[R_1COOR_2]}{dt} = k'[R_1COOR_2] \quad (3)$$

เมื่อ  $k' = k[H_2O][H^+]$

ถ้าเราอินทิเกรตสมการ (3) ด้วย  $[R_1COOR_2] = [R_1COOR_2]_0$  ที่  $t = 0$

และ  $[R_1COOR_2] = [R_1COOR_2]_t$  ที่  $t = t$  จะได้

$$\ln \frac{[R_1COOR_2]_t}{[R_1COOR_2]_0} = -k't \quad (4)$$

หรือ  $[R_1COOR_2]_t = [R_1COOR_2]_0 e^{-k't} \quad (5)$

การที่จะทดสอบว่าปฏิกิริยาเป็นอันดับหนึ่งหรืออันดับหนึ่งเทียมนั้น ทำได้หลายวิธี คือ

1. พิจารณากราฟเส้นตรงจากการเขียนกราฟระหว่างค่าลอการิทึมของความเข้มข้น  $[R_1COOR_2]$  กับเวลา
2. พิจารณาครึ่งชีวิต (half-life) ของปฏิกิริยา เมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นลดลงครึ่งหนึ่ง
3. พิจารณาอัตราเริ่มต้นของปฏิกิริยา  $-(d[R_1COOR_2]/dt)_{t=0}$  ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตั้งต้นต่างกัน
4. วิธีการที่กล่าวมาข้างต้นนั้นใช้ได้ ในกรณีที่ทราบความเข้มข้นที่แท้จริง หรือเวลาที่เริ่มทำปฏิกิริยากันของสารตั้งต้น เมื่อพิจารณาความเข้มข้นในรูปฟังก์ชันเชิงเส้น  $f$  คือ

$$f = AC + B \quad (6)$$

เมื่อ A และ B คือค่าคงที่ C คือความเข้มข้น ถ้าปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์โดยอาจเก็บ

ส่วนผสมของปฏิกิริยา (reaction mixture) ใ้ระยะเวลาหนึ่ง (หรือโดยการเพิ่มอุณหภูมิ หรือเติมตัวเร่งปฏิกิริยา) จะได้ค่า  $f_{\infty}$  สัมพันธ์กับสมการ (4) เป็น

$$\ln \frac{(f-f_{\infty})}{(f_0-f_{\infty})} = -k't \quad (7)$$

หรือ

$$\log \frac{(f-f_{\infty})}{(f_0-f_{\infty})} = \frac{k't}{2.303} \quad (8)$$

เมื่อ  $f_0$  และ  $f$  คือฟังก์ชันเชิงเส้นเริ่มต้น ( $t=0$ ) และเวลาใดๆ ( $t=t$ ) ตามลำดับ การหาปริมาณสารในทางปฏิบัติมักจะกำหนดให้ปริมาตรส่วนผสมของปฏิกิริยาทั้งหมด  $V$  เป็นฟังก์ชันเชิงเส้นของความเข้มข้นที่ลดลงของสารตั้งต้น โดย

$$V = \sum_i N_i \bar{V}_i \quad (9)$$

เมื่อ  $\bar{V}_i$  คือปริมาตรพาร์เซิลโมลที่ค่อนข้างคงที่ สำหรับสารละลาย และ  $N_i$  คือจำนวนโมลของคอมโพเนนต์  $i$  ดังนั้น จากสมการ (8) และ (9) สามารถเขียนได้ในรูปสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นคือ

$$\log \frac{(V_{\infty}-V_t)}{(V_{\infty}-V_0)} = \frac{k't}{2.303} \quad (10)$$

หรือกรณีที่ไม่คำนึงถึง  $f_{\infty}$  ซึ่งเรียกว่าวิธี Guggenheim จะพิจารณาการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์  $\Delta X$  จากข้อมูลสองชุด ที่ระยะเวลา  $t$  และ  $t + \Delta t$  จะได้ความสัมพันธ์ของกฎอัตราอันดับหนึ่งเป็น

$$\log \Delta X = \frac{k't}{2.303} + \text{ค่าคงที่} \quad (11)$$

ถ้าเขียนกราฟระหว่าง  $\log \Delta X$  กับ  $t$  ควรได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเป็น  $-(k'/2.303)$

### อุปกรณ์และสารเคมี

ขวดวัดปริมาตรขนาด 100 และ 250 ลบ.ซม.

ขวดรูปกรวยขนาด 100 และ 250 ลบ.ซม.

บิวเรตขนาด 5 10 และ 25 ลบ.ซม.

อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ

นาฬิกาจับเวลา

กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (hydrochloric acid (HCl))

เอทิลอะซิเตต (ethyl acetate ( $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ))

โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide (NaOH))

ไบต์สเคียมไฮโดรเจนฟทาเลต (potassium hydrogen phthalate (KHP))

ฟีนอล์ฟทาลีน (phenolphthalein)

### วิธีการทดลอง

1. เตรียมกรดไฮโดรคลอริกที่มีความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ จำนวน 100 ลบ.ซม. ใส่ขวดรูปกรวยขนาด 250 ลบ.ซม. ที่แห้งและสะอาด
2. บีบเปิดเอทิลอะซิเตตบริสุทธิ์จำนวน 20 ลบ.ซม. ใส่ในขวดรูปกรวยอีกใบหนึ่งขนาด 100 ลบ.ซม.
3. ปิดจุกสารละลายที่เตรียมในข้อ 1 และข้อ 2 ให้แน่น นำไปแช่ในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ 25°ซ ด้วยตัวหนีบยึด
4. เตรียมสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ จำนวน 500 ลบ.ซม. โดยหาความเข้มข้นที่แน่นอนด้วยการไตเตรตกับสารละลายปฐมภูมิไบต์สเคียมไฮโดรเจนฟทาเลต (KHP)
5. เมื่อสารละลายทั้งสองในข้อ 3 อยู่ในสมดุลความร้อนที่อุณหภูมิ 25°ซ บีบเปิดเอทิลอะซิเตตจำนวน 10 ลบ.ซม. ใส่ในขวดรูปกรวยของกรดไฮโดรคลอริก เริ่มจับ

เวลาที่เมื่อสารละลายในปิเปตถูกปล่อยไปได้ครึ่งหนึ่ง (5 ลบ. ซม.)

6. จากนั้นเขย่าสารละลายผสมนี้อย่างรวดเร็ว และรีบปิเปตสารละลายผสมนี้จำนวน 5 ลบ. ซม. ใส่ขวดรูปกรวยอีกใบหนึ่งที่มียาผสมน้ำแข็งจำนวน 50 ลบ. ซม. บรรจุอยู่ (ความเย็นจะทำให้ปฏิกิริยาช้าลงจนเกือบจะยุติ) การทดลองข้อนี้ควรใช้เวลาประมาณ 15 วินาที

7. นำสารละลายในข้อ 6 มาติเตอรอย่างรวดเร็วกับสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์จนถึงจุดยุติ บันทึกปริมาตรโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่ใช้ในการติเตอรคือ  $V_0$

8. ทำการทดลองซ้ำเช่นเดียวกับข้อ 6 และข้อ 7 โดยให้ระยะเวลาการปิเปตเอาสารละลายมาติเตอรแต่ละครั้งห่างกัน 5 นาที ในระยะ 30 นาทีแรกของการทดลอง จากนั้นอาจจะเพิ่มระยะเวลานี้ ออกไปเป็น 10 และ 20 นาทีตามลำดับ จนกระทั่งได้เวลาที่ใช้ในการติเตอรสารละลายทั้งหมดประมาณ 1-1.5 ชั่วโมง บันทึกปริมาตรโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่ใช้ในการติเตอรแต่ละครั้ง คือ  $V_t$

9. เก็บสารละลายผสมของปฏิกิริยาที่เหลือและสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปิดจุกให้แน่นและความคมให้หม้อมหุมีที่  $25^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลาอย่างน้อย 48 ชั่วโมง (2 วัน) เพื่อแน่ใจว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ หลังจากนั้นนำสารละลายนี้มาทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 6 บันทึกปริมาตรโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่ใช้ในการติเตอรคือ  $V_{\infty}$

10. บันทึกภาวะที่ทำการทดลองเช่น หม้อมหุมี

### การวิเคราะห์ผลและการคำนวณ

1. ทดสอบว่าปฏิกิริยาเป็นชนิดอันดับหนึ่งเทียม โดยอาศัยกฎอัตราอันดับหนึ่งเมื่อปริมาตรของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการติเตอรแปรผันโดยตรงกับความเข้มข้นของกรดในส่วนผสมของปฏิกิริยา ซึ่งยอมแปรผันโดยตรงกับความเข้มข้นของเอสเทอร์ที่ทำปฏิกิริยาด้วย ดังนั้น ในการคำนวณจึงสามารถใช้สมการ

$$\log \frac{(V_{\infty} - V_t)}{(V_{\infty} - V_0)} = - \frac{k't}{2.303}$$

หรือ 
$$\log (V_{\infty} - V_t) = \log (V_{\infty} - V_0) - \frac{k't}{2.303}$$

เขียนกราฟระหว่าง  $\log (V_{\infty} - V_t)$  กับ  $t$

2. คำนวณค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาจากความชันของกราฟเส้นตรงในข้อ 1 ที่มีจุดตัดแกนตั้งเป็น  $\log (V_{\infty} - V_0)$

3. เขียนกลไกของปฏิกิริยาพร้อมทั้งระบุขั้นกำหนดอัตรา (rate-determining step)

4. วิเคราะห์ข้อผิดพลาดทางสถิติของการทดลอง (ในรูป correlation coefficient และ variance of the fit)

คำถาม

1. เมื่อทำการทดลองไประยะหนึ่ง เหตุใดจึงสามารถขยายระยะเวลาในการนำส่วนผสมของปฏิกิริยาไปวิเคราะห์ให้มากขึ้น

2. ถ้าปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของเอสเทอร์เกิดขึ้นในสารละลายที่เป็นด่าง ควรจะมีอันดับของปฏิกิริยาแตกต่างไปจากการทดลองนี้หรือไม่ จงอธิบาย

แบบรายงานข้อมูลการทดลองที่ 1  
 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเอสเทอร์

ชื่อนักศึกษา.....รหัสประจำตัว.....  
 ชื่อผู้ร่วมงาน 1. ....รหัสประจำตัว.....  
 2. ....รหัสประจำตัว.....  
 กลุ่มที่.....ตอนที่.....  
 วันที่ทำการทดลอง.....

อุณหภูมิห้อง ..... °C  
 อุณหภูมิที่ทำการทดลอง ..... °C

ก. หาคความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐานไฮเดียมไฮดรอกไซด์  
 น.น. NaOH =                      กรัม  
 น.น. KHP =                        กรัม

ครั้งที่	ปริมาตร KHP (ลบ.ซม. )	ปริมาตร NaOH (ลบ.ซม. )
1		
2		
3		
เฉลี่ย		



ข. ปริมาตร NaOH ที่แปรผันโดยตรงกับความเข้มข้นของกรดที่เวลาต่างๆ

เวลา (นาที)	ปริมาตร NaOH (ลบ.ซม.)
0.0	
5.0	
10.0	
15.0	
20.0	
25.0	
30.0	
40.0	
50.0	
60.0	
$\infty_1$	
$\infty_2$	

แบบรายงานข้อมูลการทดลองที่ 1  
 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเอสเตอร์

ชื่อนักศึกษา ..... รหัสประจำตัว .....

ชื่อผู้ร่วมงาน 1. .... รหัสประจำตัว .....

2. .... รหัสประจำตัว .....

กลุ่มที่ ..... ตอนที่ .....

วันที่ทำการทดลอง .....

อุณหภูมิห้อง ..... °C

อุณหภูมิที่ทำการทดลอง ..... °C

ก. หาคความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐานไฮเดียมไฮดรอกไซด์

น.น. NaOH =                      กรัม

น.น. KHP =                      กรัม

ครั้งที่	ปริมาตร KHP (ลบ.ซม.)	ปริมาตร NaOH (ลบ.ซม.)
1		
2		
3		
เฉลี่ย		

ข. ปริมาตร NaOH ที่แปรผันโดยตรงกับความเข้มข้นของกรดที่เวลาต่างๆ

เวลา (นาที)	ปริมาณ NaOH (ลบ.ซม.)
0.0	
5.0	
10.0	
15.0	
20.0	
25.0	
30.0	
40.0	
50.0	
60.0	
$\infty_1$	
$\infty_2$	