

การทดลองที่ 8

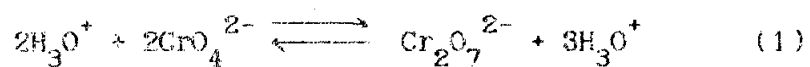
วิธีการรบกวนความเข้มข้น

จุดประสงค์

1. เพื่อศึกษาปฏิกิริยาเคมี โดยใช้วิธีการรบกวนสมดุลของปฏิกิริยา (Concentration-Jump Method) จากนั้นก็ติดตามการกลับเข้าสู่สมดุลของระบบ โดยอาศัยสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

ทฤษฎี

ระบบเคมีที่นำมาศึกษา เป็นระบบที่อยู่ในสมดุลระหว่างโครเมตไอออน (CrO_4^{2-}) และไดโครเมตไอออน ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) โดยมีน้ำเป็นตัวทำละลาย



โดยปกติปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว จึงไม่สามารถติดตามอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้โดยวิธีธรรมดา ในกรณีวิธี C-Jump (concentration jump) เป็นวิธีที่เหมาะสมที่สุด โดยในขั้นแรกนำสารตั้งต้นทั้งหลายมาผสมกัน แล้วปล่อยให้เข้าสู่สมดุล จากนั้นความเข้มข้นของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์จะถูกรบกวนอย่างรวดเร็วทำให้สมดุลของระบบมีการเปลี่ยนแปลงระบบจะพยายามกลับเข้าสู่สมดุลใหม่ เราจะติดตามการกลับเข้าสู่สมดุลใหม่นี้ สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเขียนได้ว่า

$$\frac{d\Delta C_1}{dt} = -\frac{\Delta C_1}{\tau} \quad (2)$$

โดยที่ ΔC_1 เป็นความแตกต่างของความเข้มข้นที่เวลาใดเวลาหนึ่ง กับความเข้มข้นที่เวลานั้น

ดังนั้น ΔC_1 จะเป็นศูนย์ เมื่อเวลามากขึ้น

τ เป็น เวลาผ่อนคลาย (relaxation time)

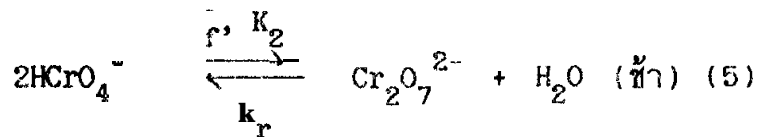
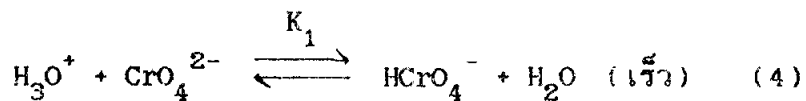
ค่า τ จะเป็นเวลาที่ ΔC_1 ลดลงเป็นสัดส่วนของ $1/e$

โดยค่า τ หาได้จากกราฟระหว่าง ΔC_1 กับ เวลา

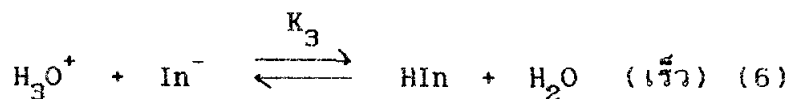
วิธีการคือ เลือกค่า ΔC_1 ที่เวลา t_1 จากนั้นก็หาเวลา t_2 จากกราฟ โดยที่เวลา t_2 นี้จะเป็นเวลาที่ ΔC_1 ลดลงเป็น $1/e$ ของ ΔC_1 ที่เวลา t_1 τ จะมีค่าเท่ากับ $t_2 - t_1$ อีกวิธีหนึ่ง คือเขียนกราฟระหว่าง $\ln \Delta C_1$ กับ เวลา จะได้ความชัน เท่ากับ $-1/\tau$ โดยทั่วไปเวลาผ่อนคลายสำหรับปฏิกิริยาใดๆ จะเป็นฟังก์ชันของค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา ความเข้มข้นและค่าคงที่สมดุล ในกรณีของปฏิกิริยาอันดับ 1

$$\frac{1}{\tau} = k_f + k_r \quad (3)$$

k_f และ k_r คือค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาไปและกลับ ตามลำดับ กลไกปฏิกิริยาของสมการที่ 1 เป็นดังนี้



เราจะเติมอินดิเคเตอร์ลงไปเพื่อติดตามความเข้มข้นของ H_3O^+



ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาในสมการที่ 5 และ 6 จะมีค่า

$K_1 = 1.3 \times 10^6$ และ $K_2 = 5 \times 10^1$ ตามลำดับ

สำหรับ K_3 นั้น จะขึ้นอยู่กับชนิดของอินดิเคเตอร์ ภายใต้สภาวะที่กำหนดให้ในการศึกษาปฏิกิริยานี้

$$\frac{1}{\tau} = 4k_f[\text{HCrO}_4^-] + k_r[\text{H}_2\text{O}] \quad (7)$$

k_f และ k_r จะหาได้จากกราฟระหว่าง $1/\tau$ และ $[\text{HCrO}_4^-]$ สำหรับ $[\text{HCrO}_4^-]$ จะอนุมานให้เท่ากับ $[\text{HCrO}_4^-]_\infty$ โดยวิธีการสสารสมดุล (material balance)

$$[\text{Cr}_{\text{total}}] = [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \quad (8)$$

และค่าคงที่สมดุลในสมการ (4) และ (5)

$$[\text{HCrO}_4^-]_\infty = \frac{1}{2K_2} \left(\frac{K_1[\text{H}_3\text{O}^+] + 1}{K_1[\text{H}_3\text{O}^+]} + 4K_2[\text{Cr(IV)}] - \frac{1 + k_1[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_1[\text{H}_3\text{O}^+]} \right) \quad (9)$$

ในการทดลองนี้ใช้ $[\text{Cr}_{\text{total}}] \approx 10^{-2}$ โมลาร์ และ $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 10^{-7}$ โมลาร์ ซึ่งเมื่อนำสารละลายทั้งสองชนิดนี้มาผสมกัน จะได้ pH ตามต้องการ

สารละลายสองชนิดนี้จะนำมาผสมกันอย่างรวดเร็ว จากนั้นในปฏิกิริยาจะติดตามโดยวัดค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ของอินดิเคเตอร์ที่มีความยาวคลื่น 620 นาโนเมตร โดยใช้เครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

ความเข้มข้นของ HCrO_4^- คำนวณได้จากปริมาณโครเมียมที่ใช้ และ pH สุดท้ายของสารละลาย เวลาผ่อนคลาย หาได้ 2 วิธี คือ

- จากกราฟระหว่างค่าการดูดกลืนแสงกับเวลา
- จากกราฟระหว่าง $\ln(\text{absorbance})$ และเวลา

จากนั้นเขียนกราฟของ $1/\tau$ กับ $[\text{HCrO}_4^-]$ ก็จะหาปริมาณที่ต้องการในสมการ (7)

จากจุดตัดแกนตั้ง และ ความชัน

ในระหว่างการทดลองค่าความแรงเชิงไอออน (ionic strength) จะต้องคงที่ เพราะอัตราเร็วปฏิกิริยาจะไวต่อการเปลี่ยนแปลงความแรงเชิงไอออน

อุปกรณ์และสารเคมี

ขวดวัดปริมาตรขนาด 1000 100 และ 50 ลบ.ซม.

บีกเกอร์ขนาด 50 และ 10 ลบ.ซม.

สารละลาย 1.0 โมลาร์ KNO_3

สารละลาย 2.0 โมลาร์ KOH

สารละลาย 1×10^{-3} โมลาร์ ของ ไบรโมเฟโนลบลู (bromophenol blue (BPB))

ใน CH_3OH

ผลึก $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

ขั้วไฟฟ้า pH

pH มิเตอร์

สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ชนิดแสงคู่พร้อมเครื่องเขียนข้อมูล

เข็มฉีดยาชนิด 3 มิลลิลิตร

เข็มฉีดยาชนิดเล็ก (Microsyringe)

วิธีการทดลอง

สารละลาย A: ชั่งผลึก $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ มา 1.5 กรัม ใส่ลงในขวดปริมาตรชนิด 50 มิลลิลิตร จากนั้นก็เติมสารละลาย 0.1 โมลาร์ KNO_3 ลงไปเพื่อทำให้ปริมาตรเป็น 50 มิลลิลิตร ดังนั้นสารละลาย A ที่ได้ จะมีความเข้มข้นของไดโครเมตประมาณ 0.1 โมลาร์

สารละลาย B: เติม BPB (10^{-3} โมลาร์ ใน CH_3OH) 10 มิลลิลิตร ในขวดปริมาตรขนาด 1 ลิตร เติม $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 2.9 กรัม ลงไป แล้วใส่ KNO_3 10.1 กรัม จากนั้นก็ทำปริมาตรให้เป็น 1 ลิตร โดยใช้น้ำกลั่น

ของสารละลาย B 3.0 มิลลิลิตร เพื่อวัด pH บัญชี pH ให้อยู่ระหว่าง 6.4-7.2 โดยเติม 2 โมลาร์ KOH ลงไปเล็กน้อย

การเริ่มและการติดตามปฏิกิริยา

เติมสารละลาย B 3.0 มิลลิลิตร ในเซลล์สารตัวอย่างและเซลล์อ้างอิงของเครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ จากนั้นก็เปิดเครื่องเขียนข้อมูล โดยให้ความยาวคลื่นของสเปกโทรโฟโตมิเตอร์อยู่ที่ 620 นาโนเมตร จากนั้นก็จดเส้นฐาน (baseline) ที่เครื่องเขียนออกมา ให้เติมเต็ยขนาดเล็กน้อยสาร A ขึ้นมา (ระหว่าง 0.05 ถึง 0.20 มิลลิลิตร) วัดลงในช่องของเซลล์สารตัวอย่าง ให้เร็วที่สุดเท่าที่จะทำได้ จะเห็นว่าปฏิกิริยาดำเนินไป โดยสังเกตจากเครื่องเขียนข้อมูล หลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุดลงแล้วหยุดเครื่องเขียนข้อมูล แล้ววัด pH ของสารละลายสุดท้ายอีกครั้งหนึ่ง จากนั้นก็ล้างเซลล์ แล้วเปลี่ยนปริมาณของ A pH ของ B และความเข้มข้นของสารละลายได้โคโรเมตใน A ตามตาราง 8.1

ตาราง 8.1

ครั้งที่	ปริมาณของ $K_2Cr_2O_7$ ใน A (กรัม)	pH ของสาร B
1	1.5	6.4
2	1.3	6.7
3	1.1	7.0
4	0.9	7.2

การวิเคราะห์ผลและการคำนวณ

จากการทดลองแต่ละครั้ง จะได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าดูดกลืนแสงกับเวลาออกมา จากกราฟนี้คำนวณ $1/\tau$ ได้โดยเขียนกราฟของ \ln (ค่าการดูดกลืน) กับ เวลา คำนวณ $[\text{HCrO}_4^-]$ จาก pH ที่วัดได้ครั้งสุดท้าย และ $[\text{Cr}_{\text{total}}]$ โดยใช้สมการ (9)

จากนั้นเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $1/\tau$ และ $[\text{HCrO}_4^-]$ แล้วใช้สมการที่ 7 เพื่อคำนวณ k_f และ k_r โดยอนุมานให้ความเข้มข้นของน้ำมีค่า 55.5 โมลาร์ จากค่า k_f และ k_r คำนวณ K_2 แล้วเปรียบเทียบกับค่าที่เคยมีผู้ทดลองไว้ได้ คือ 5×10^1 โมลาร์

แบบรายงานข้อมูลการทดลองที่ 8
วิธีการหมักแอมโมเนีย เมแทบอลิซึม

ชื่อนักศึกษา รหัสประจำตัว

ชื่อผู้ร่วมงาน 1. รหัสประจำตัว

2. รหัสประจำตัว

กลุ่มที่ ตอนที่

วันที่ทำการทดลอง

อุณหภูมิห้อง °C

อุณหภูมิสำหรับละลายที่ทำปฏิกิริยา °C

ครั้งที่	pH ของสารละลาย B	เวลา (วินาที)
1		
2		
3		
4		

แบบรายงานข้อมูลการทดลองที่ 8
วิธีการรบกวนความเข้มข้น

ชื่อนักศึกษา รหัสประจำตัว

ชื่อผู้ร่วมงาน 1. รหัสประจำตัว

 2. รหัสประจำตัว

กลุ่มที่ ตอนที่

วันที่ทำการทดลอง

อุณหภูมิห้อง °C

อุณหภูมิสารละลายที่ทำปฏิกิริยา °C

ครั้งที่	pH ของสารละลาย B	เวลา (วินาที)
1		
2		
3		
4		