การทดลองที่ 9
จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการเกิด เฟอร์ริกไทโอไซยาเนต โดยวิธีสตอปโฟลว์

จุดประสงค์

1. เพื่อศึกษาปฏิกิริยาของเฟอร์ริกไทโอไซยาเนตในสารละลายกรด โดยวิธีสตอปโฟลว์

ทฤษฎี

กลไกของปฏิกิริยาเฟอร์ริกไทโอไซยาเนตในสารละลายกรดเป็นดังนี้

$$Fe^{3+} + SCN^- \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} FeSCN^{2+} \qquad (1)$$

$$K_d = \frac{[Fe^{3+}]\,[SCN^-]}{[FeSCN^{2+}]}$$

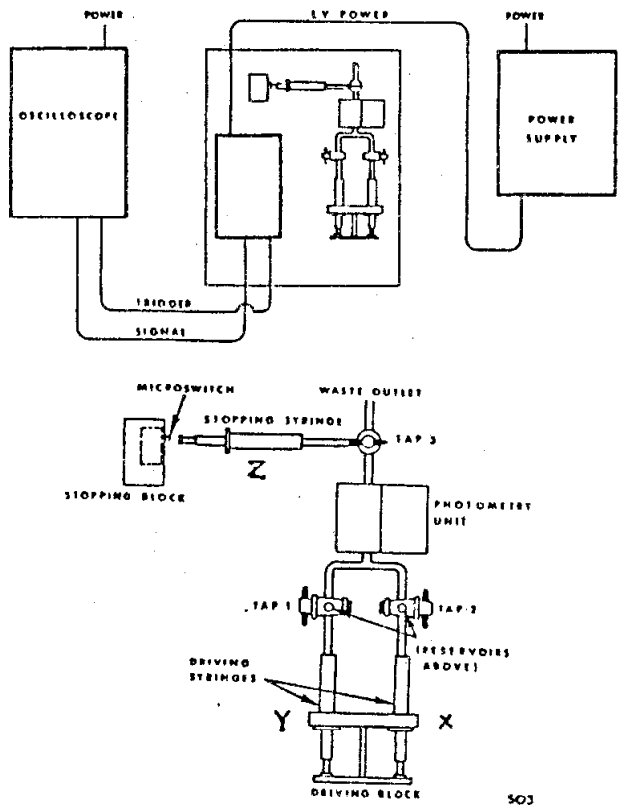
$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^{2+} + H^+ \qquad (2)$$

$$K_h = \frac{[FeOH^{2+}]\,[H^+]}{[Fe^{3+}]}$$

$$FeOH^{2+} + SCN^- \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} Fe(OH)SCN^+ \qquad (3)$$

เราจะติดตามการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของไทโอไซยาเนต โดยใช้วิธีสตอปโฟลว์ (stopped-flow method) สารละลาย $Fe(OH)SCN^+$ และ $FeSCN^{2+}$ ดูดกลืนคลื่นแสงที่

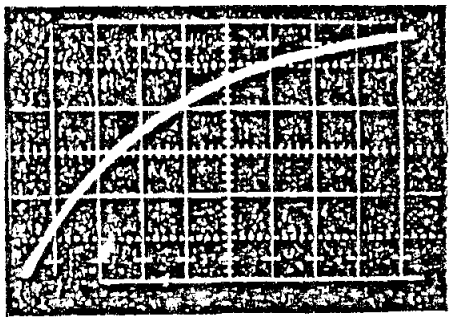
ความยาวคลื่น 460 นาโนเมตร ซึ่งที่ความยาวคลื่นนี้ ค่าการดูดกลืนแสงโมลาร์ (molar absorption) ของ $FeSCN^{2+}$ มีค่า $5x10^3$ โมลาร์.เซนติเมตร$^{-1}$ รูปที่ 9.1 แสดงส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่องสตอปโฟลว์ที่ใช้ในการทดลองนี้



รูปที่ 9.1 ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่องสตอปโฟลว์

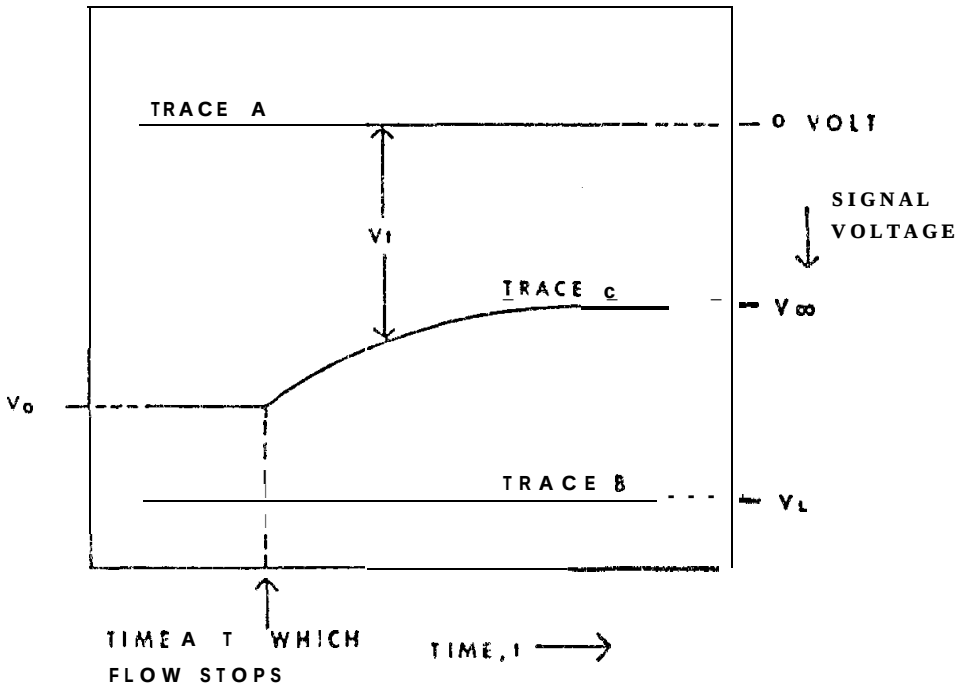
สารที่เข้าทำปฏิกิริยาสองชนิดจะถูกเติมลงไปในเข็มฉีดยา X และ Y ที่มีปริมาตรเท่ากัน ในการบรรจุสารลงไปนั้น จะต้องพยายามไล่อากาศออกจากเข็มฉีดยาทั้งสองให้หมด เริ่มทำปฏิกิริยาโดยฉีดให้สารในเข็มฉีดยาทั้งสองไหลอย่างรวดเร็วมายังบริเวณผสม (Mixer) แล้วไหลผ่านเลยไปดันเข็มฉีดยา Z ให้ถอยไปกดปุ่มสัญญาณซึ่งมีหน้าที่สั่งให้การสังเกตปฏิกิริยาที่จุดสังเกต (observation point) เริ่มทำงาน สัญญาณจากเซลล์แสง (photo cell) จะส่งผ่านไปยังหน่วยควบคุม (control unit) และผ่านต่อไปยังออสซิลโลสโคป (oscilloscope) เพื่อบันทึกผลต่อไป

โดยที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วจนไม่สามารถบันทึกผลได้ทัน เราจะใช้กล้องชนิดพิเศษถ่ายภาพสัญญาณที่เกิดขึ้นบนจอของออสซิลโลสโคป ดังรูปที่ 9.2



รูปที่ 9.2 ภาพถ่ายสัญญาณที่เกิดขึ้นบนจอออสซิลโลสโคป

จากภาพถ่ายนี้เอง เราจะหาค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาได้ ดังตัวอย่างจากรูปที่ 9.3



รูปที่ 9.3 รูปแสดงตัวแปรต่างๆ ที่ใช้ในการหาค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา

จากรูปที่ 9.3 ถ้าปฏิกิริยาที่เรากำลังศึกษาอยู่เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง หรือ อันดับหนึ่งเทียม จะมีความสัมพันธ์ว่า

$$\log \frac{(V_o - V_t)}{(V_o - V_\infty)} = kt \qquad (4)$$

เขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log \frac{(V_o - V_t)}{(V_o - V_\infty)}$ และ t จะได้กราฟที่มีความชันเท่ากับ k ซึ่งก็คือ ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยานั่นเอง

อุปกรณ์และสารเคมี

ขวดวัดปริมาตรขนาด 1000 ลบ.ซม.
บีกเกอร์ขนาด 250 และ 100 ลบ.ซม.
ปิเปตขนาด 25 ลบ.ซม.
กรดเพอร์คลอริก (perchloloric acid ($HClO_4$))
เฟอร์ริกแอมโมเนียมซัลเฟต (ferric ammonium sulphate ($Fe(NH_4)SO_4$))
โพแทสเซียมไทโอไซยาเนต (potassium thiocyanate (KSCN))
โซเดียมเพอร์คลอเรต (sodium perchlorate ($NaClO_4$))
เครื่องมือสตอปโฟลว์ชนิด SF 1 B (stopped-flow spectrometer Type SF -1 B) ซึ่งประกอบด้วย 3 ส่วนใหญ่ๆ คือ ส่วนทำหน้าที่ผสม ส่วนให้พลังงาน และส่วนการบันทึกข้อมูล

วิธีการทดลอง

จากสารเคมีที่กล่าวข้างต้น เตรียมสารละลายต่อไปนี้

A : $HClO_4$ 1.00 โมลาร์

ใช้ 167 กรัม $HClO_4$ ที่มีความเข้มข้น 60 เปอร์เซ็นต์ (w/w) ใส่ในขวดปริมาตรขนาด 1000 ลบ.ซม. จากนั้นทำ

ปริมาตรให้เป็น 1000 ลบ.ซม. ด้วยน้ำกลั่น

B : Fe^{3+} 0.10 โมลาร์ ใน 0.20 โมลาร์ของ $HClO_4$
เตรียมได้โดยละลาย $Fe(NH_4)SO_4$ 48.2 กรัม ในสารละลาย A 200 ลบ.ซม. จากนั้นทำให้ปริมาตรเป็น 1000 ลบ.ซม. ในขวดปริมาตรโดยใช้น้ำกลั่น

C : CNS^- $1.00x10^{-2}$ โมลาร์
เตรียมได้โดยใช้โพแทสเซียมไทโอซัลเฟต 0.972 กรัม ใส่ในขวดปริมาตร 1000 ลบ.ซม. จากนั้นทำให้ปริมาตรเป็น 1000 ลบ.ซม. โดยน้ำกลั่น

D : $NaClO_4$ 1.00 โมลาร์
เตรียมโดยละลาย $NaClO_4$ 140.5 กรัม ในขวดปริมาตรขนาด 1000 ลบ.ซม. โดยใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลาย

จากสารละลาย A B C และ D เตรียมสารละลาย x และ y ซึ่งจะใช้ในการทดลอง ตามตาราง

สารละลาย	A(ลบ.ซม.)	B(ลบ.ซม.)	C(ลบ.ซม.)	D(ลบ.ซม.)
Xl	**0.0**	25.0	0.0	95.0
X2	**5.0**	25.0	0.0	90.0
x3	**10.0**	25.0	0.0	**85.0**
x4	25.0	25.0	0.0	**70.0**
X5	**50.0**	25.0	0.0	**45.0**
Y	**0.0**	20.0	25.0	**100.0**

ปริมาตรรวมของสารละลายในตาราง จะทำให้เป็น 250 ลบ.ซม. โดยใช้ขวดปริมาตร

ใช้แผ่นกรองแสง (filter) สีน้ำเงิน เพื่อเลือกความยาวคลื่นในการติดตามการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีสีแดง ซึ่งเกิดจากการผสมสาร x และ y เข้าด้วยกัน

โดยเหตุที่ $[Fe^{3+}] >> [CNS^-]$ เราจึงอนุโลมให้ปฏิกิริยานี้มีอันดับหนึ่งเทียม

การวิเคราะห์ผลและการการคำนวณ

จากการทดลองพบว่า ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาที่สังเกตได้คือ k_o จะแปรผันตาม $[H^+]$ ซึ่งเนื่องจากเราติดตามการเกิด $FeSCN^{2+}$ และ $Fe(OH)SCN^+$ ในขณะเดียวกัน ความเข้มข้นของ $FeOH^{2+}$ ซึ่งเป็นสารที่ว่องไวปฏิกิริยากว่า Fe^{3+} จะลดลงเมื่อ $[H^+]$ เพิ่มขึ้น จากการศึกษาพบว่า

$$k_o = \frac{k_1[Fe^{3+}] + k_{-1} + k_2K_h(K_d + [Fe^{3+}]}{[H^+]} \qquad (5)$$

ดังนั้น ถ้าเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง k_o กับ $1/[H^+]$ จะได้กราฟเส้นตรง ซึ่งจะหาค่า k_1 k_{-1} และ k_2 ได้

โดยที่ $K_d = k_{-1}/k_1 = 6.9 \times 10^{-3}$ โมลาร์

ที่ 25 องศาเซลเซียส และค่าความแรงเชิงไอออนเป็น 0.4

$K_h = 2.05 \times 10^{-3}$ โมลาร์ ในสถานะเดียวกัน

แบบรายงานข้อมูลการทดลองที่ 9

จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการเกิดเพอร์ริกไทโอไซยาเนต โดยวิธีสตอปโฟลว์

ชื่อนักศึกษา ..... รหัสประจำตัว .....

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

2. ..... รหัสประจำตัว .....

กลุ่มที่ ..... ตอนที่ .....

วันที่ทำการทดลอง .....

อุณหภูมิห้อง ..... °ซ

อุณหภูมิสารละลายที่ทำปฏิกิริยา ..... °ซ

การทดลองที่	k_{obs} (วินาที$^{-1}$)
1	
2	
3	
4	
5	

แบบรายงานข้อมูลการทดลองที่ 9

จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการเกิดเฟอร์ริกไทโอไซยาเนต โดยวิธีสตอปโฟลว์

ชื่อนักศึกษา ..... รหัสประจำตัว .....

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

2. ..... รหัสประจำตัว .....

กลุ่มที่ ..... ตอนที่ .....

วันที่ทำการทดลอง .....

อุณหภูมิห้อง ..... °ซ

อุณหภูมิสารละลายที่ทำปฏิกิริยา ..... °ซ

การทดลองที่	k_{obs} (วินาที$^{-1}$)
1	
2	
3	
4	
5	