

## ΑΓΩΓΙΜΟΜΕΤΡΙΚΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΣΑΠΩΝΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥ CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

### 1. ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

Σύμφωνα με το νόμο του Ohm η ένταση του ρεύματος **I** που διαρρέει έναν αγωγό είναι ανάλογη της εφαρμοζόμενης διαφοράς δυναμικού **V** και αντιστρόφως ανάλογη της αντίστασης **R**:

$$I = \frac{V}{R}$$

Όταν η ένταση δίνεται σε Amperes, η διαφορά δυναμικού **V** δίνεται σε Volts και η αντίσταση σε Ohm ( $\Omega$ ). Το αντίστροφο της αντίστασης

$$L = \frac{1}{R}$$

ονομάζεται *αγωγιμότητα* και μετριέται σε αντίστροφα Ohm. Οι μονάδες της αγωγιμότητας γράφονται με έναν από τους παρακάτω τρόπους: Ohm<sup>-1</sup>,  $\Omega^{-1}$  ή S (Siemens).

Η αντίσταση που παρουσιάζει ένας ομογενής αγωγός μήκους *l* και τομής *A* είναι ίση προς

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

όπου ο συντελεστής αναλογίας  $\rho$  ονομάζεται *ειδική αντίσταση*.

Ειδική αγωγιμότητα  $\kappa$  καλείται το αντίστροφο της ειδικής αντίστασης ( $\kappa=1/\rho$ ), οπότε είναι:

$$R = \frac{l}{\kappa A} \quad \text{ή} \quad \kappa = \frac{l}{R A}$$

Σαν μονάδες της ειδικής αγωγιμότητας  $\kappa$  στο I.S. χρησιμοποιούνται το  $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$  ή το  $\text{S m}^{-1}$ , αλλά ειδικά στην αγωγιμομετρία, επειδή το  $\rho$  μετριέται σε ohm-cm, το  $\kappa$  μετριέται σε mho-cm<sup>-1</sup> ή  $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  ή  $\text{S cm}^{-1}$ .

Σε αντίθεση με τους ηλεκτρονικούς αγωγούς, όπου η αγωγιμότητα καθορίζεται μόνο από την πυκνότητα και την ευκινησία των ηλεκτρονίων στον αγωγό, στα

ηλεκτρολυτικά διαλύματα η αγωγιμότητα εξαρτάται επιπλέον και από το είδος του ηλεκτρολύτη, δηλαδή από το φορτίο των ιόντων που απελευθερώνονται, καθώς και από τη συγκέντρωσή του.

Για λόγους συγκρισιμότητας των διάφορων ηλεκτρολυτικών αγωγών είναι αναγκαία η εισαγωγή ενός μεγέθους μέτρησης της αγωγιμότητας ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, το οποίο να περιλαμβάνει τις ιδιαιτερότητες που προαναφέρθηκαν.

Για το λόγο αυτό ορίζεται η *ισοδύναμη αγωγιμότητα*,  $\Lambda$ , ως μέγεθος, το οποίο επιτρέπει τη σύγκριση των διάφορων ηλεκτρολυτών, ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση και το σθένος των ιόντων που απαρτίζουν τον ηλεκτρολύτη.

$$\Lambda = 1000 \frac{\kappa}{Cz}$$

όπου  $\kappa$  η ειδική αγωγιμότητα των επί μέρους ιόντων του ηλεκτρολύτη ( $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{grequin}^{-1}$ ),  $C$  η συγκέντρωση και  $z$  το σθένος τους.

Η ορική τιμή που λαμβάνει η ισοδύναμη αγωγιμότητα σε άπειρη αραιώση ονομάζεται *ισοδύναμη αγωγιμότητα άπειρης αραιώσης* ( $\Lambda^0$ ). Η  $\Lambda^0$  ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά βασιζόμενοι στην εξίσωση αγωγιμότητας του **Kohlraush**

$$\Lambda = \Lambda_o - A\sqrt{C}$$

Μπορεί όμως να προκύψει και από την άθροιση των ισοδύναμων ιονικών αγωγιμοτήτων των ιόντων του ηλεκτρολύτη με βάση την αρχή *του νόμου της ανεξαρτησίας των ιόντων του Kohlrausch*, σύμφωνα με την οποία η ισοδύναμη αγωγιμότητα ενός άλατος, σε συνθήκες άπειρης αραιώσης, ισούται με το άθροισμα των ισοδύναμων αγωγιμοτήτων άπειρης αραιώσης των επί μέρους κατιόντων και ανιόντων. Έτσι στην περίπτωση ενός ισχυρού ηλεκτρολύτη με μοριακό τύπο  $A_n B_m$  ισχύει

$$\Lambda_o = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-$$

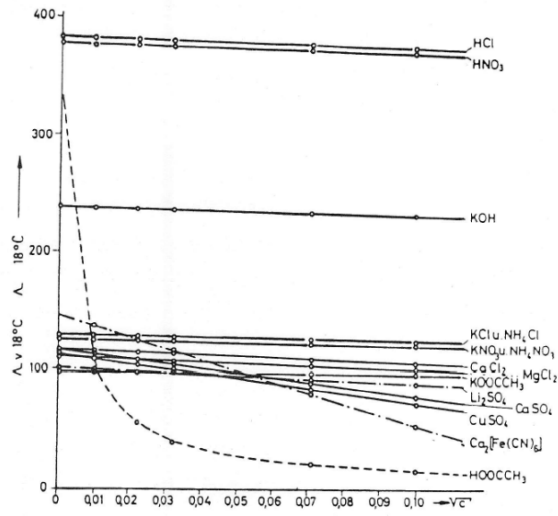
όπου  $\lambda_+$  = η ιονική αγωγιμότητα του κατιόντος (σε άπειρη αραιώση).

και  $\lambda_-$  = η ιονική αγωγιμότητα του ανιόντος (σε άπειρη αραιώση).

Επίσης πρέπει να πούμε ότι, σε αναλογία με αυτά που ισχύουν για την ισοδύναμη αγωγιμότητα ενός ηλεκτρολύτη, η ισοδύναμη ιονική αγωγιμότητα,  $\lambda_i$ , ενός είδους ιόντων,  $i$ , είναι ανάλογη της ειδικής αγωγιμότητας του ιόντος και αντιστρόφως ανάλογη προς τη συγκέντρωσή του. Έχουμε δηλαδή:

$$\lambda_i = \frac{1000\kappa_i}{C_i}$$

Το Σχ. 1 δείχνει την εξάρτηση της  $\Lambda$  από την  $\sqrt{C}$  του ηλεκτρολύτη για την περίπτωση ισχυρών και ασθενών ηλεκτρολυτών ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).



**Σχήμα 1.** Αγωγιμομετρικές καμπύλες διαφόρων ηλεκτρολ. υδατικών διαλυμάτων.

Όπως φαίνεται από το σχήμα, η ισοδύναμη αγωγιμότητα άπειρης αραιώσεως,  $\Lambda^0$ , για τους ισχυρούς ηλεκτρολύτες μπορεί να βρεθεί πειραματικά με προέκταση της ευθείας που λαμβάνεται στις χαμηλές συγκεντρώσεις, ενώ για τους ασθενείς ηλεκτρολύτες δεν είναι δυνατή η εφαρμογή της μεθόδου της προέκτασης, αλλά η  $\Lambda^0$  βρίσκεται υπολογιστικά.

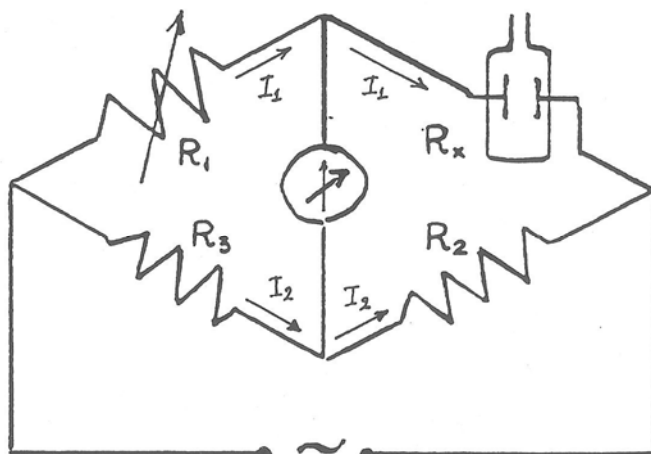
## 2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Για να αποφευχθούν φαινόμενα έντονης ηλεκτρόλυσης και πόλωσης των ηλεκτροδίων η μέτρηση της αγωγιμότητας (ή της αντιστάσεως) ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος γίνεται με τη χρησιμοποίηση εναλλασσόμενου ρεύματος. Βρέθηκε ότι η καταλληλότερη περιοχή συχνοτήτων για τέτοιου είδους μετρήσεις είναι από 500 έως 3000 Hz.

Η διάταξη της γέφυρας Wheatstone, της οποίας η μορφή δίνεται στο παρακάτω σχήμα, βρέθηκε η πιο κατάλληλη για μετρήσεις αγωγιμότητας (Σχ. 2).

Η συνθήκη ισορροπίας της γέφυρας είναι:

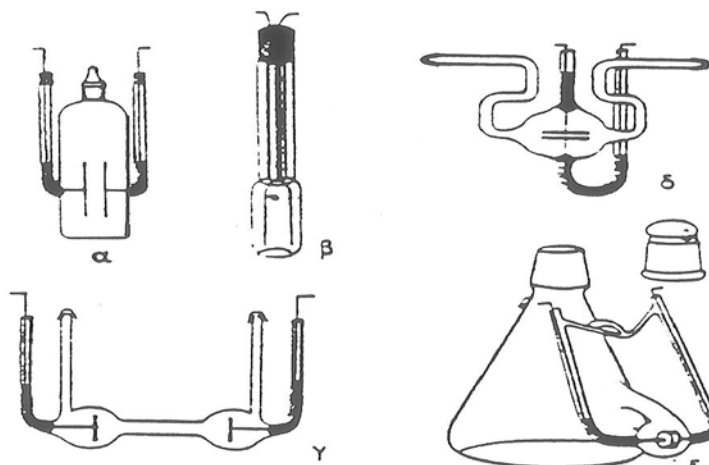
$$\frac{R_x}{R_1} = \frac{R_2}{R_3}$$



Σχήμα 2. Γέφυρα Wheatstone

Από τη σχέση αυτή είναι δυνατός ο υπολογισμός της άγνωστης αντίστασης  $R_x$ .

Η κυψέλη αγωγιμότητας, στην απλή της μορφή, αποτελείται από ένα δοχείο μέσα στο οποίο βρίσκονται δύο ηλεκτρόδια. Τα ηλεκτρόδια είναι συνήθως ελάσματα λευκόχρυσου που έχουν καλυφθεί με μέλινα λευκόχρυσου. Το προς μέτρηση διάλυμα τοποθετείται μέσα στην κυψέλη και μετριέται η αντίσταση που παρουσιάζει.



Σχήμα 3. Διάφοροι τύποι αγωγιμομετρικών κυψελών.

### 3.ΕΥΡΕΣΗ ΤΗΣ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΤΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

Χαρακτηριστικό μέγεθος κάθε αγωγιμομετρικής κυψέλης είναι η σταθερά της.

Όπως αναφέραμε παραπάνω, η αντίσταση ενός αγωγού εξαρτάται από τη γεωμετρία του, σύμφωνα με τη σχέση:  $R = \frac{l}{\kappa A}$ .

Το μέγεθος  $K = l/A$  ονομάζεται *σταθερά της αγωγιμομετρικής κυψέλης* και δίνεται σε  $\text{cm}^{-1}$ . Επειδή η  $K$  δεν μπορεί να υπολογιστεί άμεσα, έχουν κατά καιρούς προταθεί διάφοροι μέθοδοι προσδιορισμού της. Μια από αυτές είναι η μέθοδος των Jones και Bradshaw. Αυτοί μέτρησαν με μεγάλη ακρίβεια την ειδική αγωγιμότητα μιας σειράς διαλυμάτων KCl σε διάφορες θερμοκρασίες. Μερικές από τις τιμές αυτές δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

α/α	gr KCl/ 1000 gr H <sub>2</sub> O	$\kappa ( 18^{\circ}\text{C} ) \text{ S cm}^{-1}$	$\kappa ( 25^{\circ}\text{C} ) \text{ S cm}^{-1}$
1.	71,1352 (1M)	0,097838	0,111342
2.	7,41913 (0,1M)	0,0112	0,012856
3.	0,745263 (0,01M)	0,00122052	0,00140877

Παρασκευάζουμε ένα από τα παραπάνω διαλύματα (εκλέγοντας το καταλληλότερο για την περίπτωση μας) και μετράμε με τη γέφυρα αγωγιμότητας την αντίσταση  $R$  που παρουσιάζει.

Από τη σχέση  $\kappa = \frac{K}{R}$  υπολογίζουμε στη συνέχεια τη σταθερά της αγωγιμομετρικής κυψέλης.

### Προσδιορισμός της ισοδύναμης αγωγιμότητας ηλεκτρολύτη.

Η ισοδύναμη αγωγιμότητα ενός ηλεκτρολύτη δίνεται, όπως είπαμε προηγουμένως, από τη σχέση

$$\Lambda = \frac{1000\kappa}{C}$$

Πολλές φορές η ειδική αγωγιμότητα του νερού, ή γενικότερα του διαλύτη, ( $\kappa'$ ), είναι σημαντική σε σχέση με την ειδική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη. Αυτό συμβαίνει σε πολύ αραιά διαλύματα. Στις περιπτώσεις αυτές πρέπει να αφαιρεθεί η ειδική αγωγιμότητα του διαλύτη,  $\kappa'$ , από την ειδική αγωγιμότητα του διαλύματος, ( $\kappa$ ), οπότε η παραπάνω σχέση παίρνει τη μορφή:

$$\Lambda = \frac{1000(\kappa - \kappa')}{C}$$

Η σχέση ισχύει για 1:1 ηλεκτρολύτες.

Μετά τον υπολογισμό της σταθεράς της κυψέλης, αυτή καθαρίζεται, ώστε να μην υπάρχουν υπολείμματα άλατος ή άλλων ουσιών, γεμίζεται με νερό ή άλλο διαλύτη και μετριέται η αντίσταση  $R'$ . Η ειδική αγωγιμότητα του διαλύτη υπολογίζεται από τη σχέση

$$\kappa' = \frac{K}{R'}$$

Στη συνέχεια παρασκευάζεται διάλυμα ηλεκτρολύτη με συγκέντρωση  $C=0,1M$  και απ' αυτό με διαδοχικές αραιώσεις λαμβάνεται μια σειρά αραιών διαλυμάτων. Κάθε ένα διάλυμα τίθεται μέσα στην κυψέλη και μετράται η αντίστασή του,  $R$ , οπότε για κάθε διάλυμα θα έχουμε:

$$\kappa = \frac{K}{R}$$

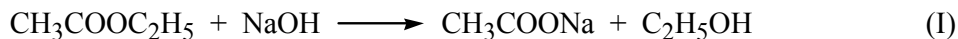
Χρησιμοποιώντας στη συνέχεια τον τύπο

$$\Lambda = \frac{1000(\kappa - \kappa')}{C}$$

υπολογίζουμε την ισοδύναμη αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη.

#### 4. ΑΓΩΓΙΜΟΜΕΤΡΙΚΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΣΑΠΩΝΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥ $CH_3COOC_2H_5$

Η σαπωνοποίηση του οξικού αιθυλεστέρα,  $CH_3COOC_2H_5$ , δίνεται από την ακόλουθη χημική αντίδραση



Παρατηρούμε ότι σε χρόνο  $t=0$ , δηλ. κατά την έναρξη της αντίδρασης, το ρεύμα άγεται από τα ιόντα  $Na^+$  και  $OH^-$  τα οποία προέρχονται από τη διάσταση του  $NaOH$ . Με την πάροδο όμως του χρόνου, η ποσότητα των  $OH^-$  συνεχώς ελαττώνεται, ενώ αρχίζει και σχηματίζεται η οξική ρίζα  $CH_3COO^-$ . Εύκολα λοιπόν αντιλαμβάνεται κανείς ότι η αντικατάσταση ενός ιόντος με ισοδύναμη ιονική αγωγιμότητα άπειρης αραιώσης (η οποία συνδέεται άμεσα με την ευκινησία του ιόντος),  $\lambda_{OH^-} = 198.6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ , από ένα ιόν  $CH_3COO^-$  με μικρότερη ευκινησία,  $\lambda_{CH_3COO^-} = 40.9 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ , έχει σαν συνέπεια

την ελάττωση της αγωγιμότητας ή αντίστοιχα την αύξηση της αντίστασης του διαλύματος. Κατά συνέπεια, η διαφοροποίηση αυτή των αγωγιμοτήτων, που οφείλεται στη διαφορά των ευκινήσιων των ιόντων  $\text{OH}^-$  και  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , χρησιμοποιείται για τη μελέτη της κινητικής της παραπάνω αντίδρασης.

### Διαμόρφωση της κινητικής εξίσωσης

Η αντίδραση (I) βρέθηκε πειραματικά ότι είναι δεύτερης τάξης (πρώτης τάξης ως προς κάθε αντιδρών συστατικό). Οι κινητικές εξισώσεις με τις οποίες είναι δυνατό να μελετηθεί η κινητική αυτών των αντιδράσεων είναι:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A_0]} + kt \quad (1)$$

που ισχύει για την περίπτωση όπου οι αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων είναι ίσες,

$$\text{και} \quad \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k(a-b)t \quad (2)$$

όταν οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων είναι διαφορετικές ( $a \neq b$ ).

Οι εξισώσεις αυτές προκύπτουν μετά από ολοκλήρωση των αντίστοιχων διαφορικών εξισώσεων που εκφράζουν το νόμο της ταχύτητας μιας αντιδράσεως όπως η (I). Πράγματι αν  $a$  είναι η συγκέντρωση του ενός αντιδρώντος συστατικού και  $b$  η συγκέντρωση του άλλου, τότε μετά από παρέλευση χρόνου  $t$  οι συγκεντρώσεις των δύο αντιδρώντων συστατικών θα ελαττωθούν κατά  $x$ . Οπότε  $a-x$  και  $b-x$  είναι οι νέες συγκεντρώσεις των δύο συστατικών και ο νόμος της ταχύτητας έχει τη μορφή:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad (3)$$

όταν  $a \neq b$ . Εάν  $a=b$  η εξίσωση (3) γίνεται

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \quad (3')$$

Η ολοκλήρωση των εξισώσεων (3) και (3') οδηγεί στις εξισώσεις (2) και (1).

Αν κατά την χρονική τιμή  $t$ , με  $k_t$  παρασταθεί η ειδική αγωγιμότητα του διαλύματος,  $k_{\text{Na}^+}$  η ειδική αγωγιμότητα του ιόντος νατρίου,  $k_{\text{OH}^-}$  η ειδική αγωγιμότητα του  $\text{OH}^-$  και  $k_{\text{A}^-}$  η ειδική αγωγιμότητα της οξικής ρίζας, τότε θα είναι

$$\kappa_t = \kappa_{Na^+} + \kappa_{OH^-} + \kappa_{A^-} \quad (4)$$

Για την απλοποίηση των υπολογισμών θεωρήθηκε η αγωγιμότητα του διαλύτη αμελητέα. Αντικαθιστώντας τα  $\kappa_{Na^+}$ ,  $\kappa_{OH^-}$ ,  $\kappa_{A^-}$  από τη γνωστή σχέση:

$$\lambda_i = \frac{1000\kappa_i}{C_i} \quad \text{ή} \quad \kappa_i = \frac{\lambda_i C_i}{1000}$$

η εξίσωση (4) παίρνει τη μορφή

$$\begin{aligned} \kappa_t &= \frac{\lambda_{Na^+} C_{Na^+}}{1000} + \frac{\lambda_{OH^-} C_{OH^-}}{1000} + \frac{\lambda_{A^-} C_{A^-}}{1000} \\ \text{ή} \quad \kappa_t &= 10^{-3} [\lambda_{Na^+} b + \lambda_{OH^-} (b-x) + \lambda_{A^-} x] \end{aligned} \quad (5)$$

Η (5) ισχύει για κάθε χρονική στιγμή  $t$ , και επομένως και για την  $t=0$ , για την οποία είναι και  $x=0$ , οπότε έχουμε:

$$\kappa_0 = \kappa_{Na^+} + \kappa_{OH^-} = 10^{-3} [\lambda_{Na^+} b + \lambda_{OH^-} b] \quad (6)$$

Αφαιρώντας την εξίσωση (5) από την εξίσωση (6) προκύπτει:

$$\kappa_0 - \kappa_t = 10^{-3} x (\lambda_{OH^-} - \lambda_{A^-})$$

$$\text{και} \quad x = \frac{1000(\kappa_0 - \kappa_t)}{\lambda_{OH^-} - \lambda_{A^-}} \quad (7)$$

Στις παραπάνω εξισώσεις  $\lambda_{OH^-}$  είναι η ιονική αγωγιμότητα του  $OH^-$  και έχει τιμή  $\lambda_{OH^-} = 198,6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  και  $\lambda_{A^-}$  η ιονική αγωγιμότητα της  $CH_3COO^-$  και έχει τιμή  $\lambda_{A^-} = 40,9 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ .

Επειδή τα  $a$  και  $b$  είναι γνωστά και η τιμή του  $x$  υπολογίζεται από τη σχέση (7), η ειδική ταχύτητα υπολογίζεται εύκολα με τη γραφική ή την υπολογιστική μέθοδο από τις εξισώσεις (1) ή (2).



## Πειραματικός προσδιορισμός της ειδικής ταχύτητας της σαπωνοποίησης του $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$

### Πειραματικές μετρήσεις.

Για την πειραματική εύρεση της σταθεράς της ταχύτητας της σαπωνοποίησης του οξικού αιθυλεστέρα παρασκευάζουμε σε δύο ογκομετρικές φιάλες τα διαλύματα του οξικού αιθυλεστέρα και του NaOH, π.χ.  $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = 0,02\text{M}$  και  $[\text{NaOH}] = 0,025\text{M}$ .

Από τα παραπάνω διαλύματα λαμβάνονται ίσες ποσότητες από το καθένα και αναμειγνύονται μέσα στην κυψέλη. Είναι φανερό ότι μετά την ανάμειξη οι συγκεντρώσεις των δύο ουσιών θα υποδιπλασιαστούν οπότε αυτές του παραδείγματος θα γίνουν  $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = 0,01\text{M}$  και  $[\text{NaOH}] = 0,0125\text{M}$ .

Η στιγμή της ανάμειξης σημαίνει και την έναρξη της αντίδρασης ( $t=0$ ).

Το ταχύτερο δυνατό λαμβάνεται η μέτρηση της αγωγιμότητας του διαλύματος  $\kappa_0$  η οποία αντιστοιχεί σε χρόνο  $t=0$ . Είναι ευνόητο ότι το πειραματικό σφάλμα είναι τόσο μικρότερο όσο ταχύτερα ληφθεί η μέτρηση.

Στη συνέχεια μετρώντας την αγωγιμότητα που παρουσιάζει το διάλυμα σε ορισμένα χρονικά διαστήματα, καταγράφουμε τη τιμή του  $\kappa$  στον αντίστοιχο χρόνο.

Δημιουργείται ο παρακάτω πίνακας

$a/\alpha$	$t$ (min)	$\kappa_t$ (S $\text{cm}^{-1}$ )	$x$ (M)	$a-x$ (M)	$b-x$ (M)	$\ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$

Η ειδική ταχύτητα  $k$  υπολογίζεται από τη σχέση (2), όταν  $b \neq a$ .

Με βάση τις τιμές του πίνακα κατασκευάζεται το διάγραμμα  $\ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} - t$ . Η

κλίση της ευθείας που προκύπτει είναι ίση προς  $\lambda = k(a-b)$ . Από την τιμή του  $\lambda$  και των γνωστών τιμών  $a$  και  $b$  υπολογίζεται η σταθερά ταχύτητας  $k$ , σε  $\text{mol}^{-1} \text{lt min}^{-1}$  ή  $\text{mol}^{-1} \text{lt s}^{-1}$ .