EFEKT SOLNY BRÖNSTEDA

Pojęcie efektu solnego zostało wprowadzone przez Brönsteda w celu wytłumaczenia wpływu obojętnego elektrolitu na szybkość reakcji zachodzących między jonami. Założył on, że reakcja pomiędzy jonami A i B przechodzi przez stadium kompleksu aktywnego $(AB)^*$, który rozpada się na produkty reakcji (P):

$$A + B \leftrightarrow (AB)^* \xrightarrow{k'} P$$

Bjerrum przyjął, że kompleks aktywny i reagujące jony znajdują się w stanie równowagi, a więc o szybkości reakcji decyduje szybkość rozpadu kompleksu aktywnego.
W związku z tym szybkość reakcji jest proporcjonalna do stężenia równowagowego kompleksu.

$$V = k' \cdot c_{(AB)^*} \qquad (1)$$

gdzie:

$c_{(AB)*}$ - stężenie kompleksu aktywnego w chwili t,

k' – stała szybkości reakcji rozpadu.

Stężenie równowagowe kompleksu można obliczyć z zależności:

$$K = \frac{a_{(AB)*}}{a_A a_B} = \frac{c_{(AB)*} \cdot f_{(AB)*}}{(c_A \cdot f_A)(c_B \cdot f_B)} \qquad (2)$$

gdzie:

K – stała równowagi

a_i, c_i, f_i - aktywności, stężenia i współczynniki aktywności odpowiednich substancji.

Szybkość reakcji określa zatem równanie:

$$V = k'Kc_A c_B \cdot \frac{f_A \cdot f_B}{f_{(AB)*}} = k_0 \cdot \frac{f_A f_B}{f_{(AB)*}} \cdot c_A c_B \qquad (3)$$

gdzie: $k_0 = k'K$.

Rozważana reakcja sumaryczna: $A + B \xrightarrow{k} P$, przebiega zgodnie z kinetyką II rzędu, której szybkość można wyrazić za pomocą zwykłego równania kinetycznego jako:

$$V = kc_A c_B \qquad (4)$$

Porównując prawe strony równań (3) i (4), otrzymamy równanie Brőnsteda – Bjerruma:

$$k = k_0 \cdot \frac{f_A \cdot f_B}{f_{(AB)*}} \qquad (5)$$

Po zlogarytmowaniu ostatniego wzoru:

$$\log k = \log k_0 + \log \frac{f_A \cdot f_B}{f_{(AB)*}} \qquad (6)$$

Stosując prawo Debye'a – Hückla:

$$\log f_i = - \frac{A \cdot z_i^2 \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} \qquad (7)$$

gdzie:

z_i – ładunek i – tego jonu,

A – stała zależna od temperatury i rodzaju rozpuszczalnika (dla roztworów wodnych w temperaturze 25^0C A = 0.509),

a – tzw. efektywna średnica jonu, tzn. najmniejsza odległość na jaką mogą się w roztworze zbliżyć do siebie jony różnoimienne (dla wielu jonów $a \approx 3$Å),

B – stała zależna od temperatury i stałej dielektrycznej roztworu (dla roztworów wodnych w temperaturze 25^0C B = 0.329),

$$I = \frac{1}{2}\sum_i c_i z_i^2$$ - siła jonowa roztworu.

przy założeniu ($z_{(AB)*} = z_A + z_B$) oraz $aB \approx 1$ otrzymamy:

$$\log\frac{f_A \cdot f_B}{f_{(AB)*}} = -\frac{A\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \cdot (z_A^2 + z_B^2 - z_{(AB)*}^2) = 2Az_A z_B \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \qquad (8)$$

Po podstawieniu równania (8) do (6), otrzymamy

$$\log\frac{k}{k_0} = 2Az_A z_B \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \qquad (9)$$

Z ostatniego równania wynika, że reakcje jonowe należy prowadzić przy ustalonej sile jonowej (np. dodatek nadmiaru obojętnego elektrolitu) ze względu na zależność stałej szybkości reakcji od $\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$.

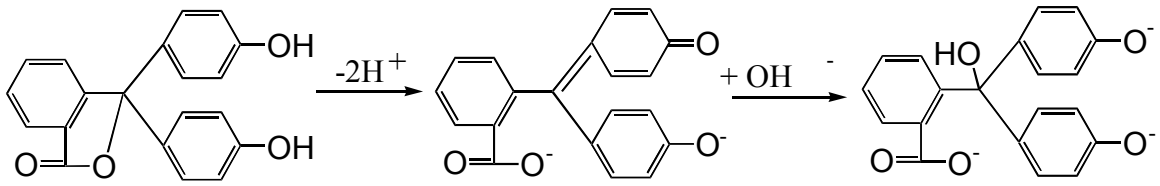
Z nachylenia prostej $\log k = f\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}\right)$ można wnioskować o wartości i znaku iloczynu $z_A z_B$.

Możliwe są następujące przypadki:

- $z_A z_B > 0$ wtedy nachylenie jest dodatnie i szybkość reakcji rośnie ze wzrostem siły jonowej ze względu na tworzenie się silnie naładowanych kompleksów jonowych. Nowo powstały jon ma gęstszą chmurę jonową i silniej z nią oddziałuje. Jest to tzw. dodatni efekt solny.
- $z_A z_B < 0$ nachylenie wykresu jest ujemne, a szybkość reakcji maleje ze wzrostem siły jonowej. Ma to związek z faktem zobojętniania się przeciwnie naładowanych jonów w tworzącym się kompleksie jonowym co zmniejsza jego oddziaływania z otoczeniem w porównaniu z rozdzielonymi jonami (ujemny efekt solny).
- $z_A z_B = 0$ wtedy k nie zależy od siły jonowej (np. reakcje jonu z obojętną cząsteczką).

Oprócz pierwotnego efektu solnego istnieje również efekt wtórny wywołany zmianą stężenia jonu pochodzącego z dysocjacji słabego elektrolitu pod wpływem zmiany siły jonowej roztworu.

Przykładem reakcji jonowej pozwalającej na obserwowanie dodatniego efektu solnego Brőnsteda jest powolne odbarwianie się postaci In^{2-} fenoloftaleiny (charakteryzującej się obecnością pierścienia chinoidowego zamiast benzenowego) pod wpływem nadmiaru jonów hydroksylowych prowadzące do powstania bezbarwnej formy $InOH^{3-}$.



H_2In In^{2-} $InOH^{3-}$

Przebieg reakcji można śledzić mierząc spadek absorpcji promieniowania w czasie. Zgodnie z prawem Lamberta – Beera absorbancja jest proporcjonalna do stężenia barwnych jonów w danym momencie:

$$\frac{c_0}{c} = \frac{A_0}{A}.$$

Rozważana reakcja przebiega zgodnie z kinetyką I rzędu ze względu na to, że jony OH^- znajdują się w tak dużym nadmiarze w stosunku do jonów barwników, że ich stężenie można uznać za stałe:

$$\ln\left(\frac{c_0}{c}\right) = kt.$$

Wynika stąd, że wykres $\ln(A_0/A) = f(t)$ powinien być linią prostą, której współczynnik kierunkowy wynosi k.

Zagadnienia do opracowania

1. Pojęcie szybkości reakcji chemicznej, stała szybkości, rząd reakcji
2. Kinetyka reakcji I i II rzędu.
3. Teoria stanu pośredniego.
4. Pierwotny efekt solny dodatni i ujemny.
5. Podstawy pomiarów spektrofotometrycznych, prawo Lamberta – Beera.

Literatura

1. Atkins P.W., *Chemia fizyczna*, PWN W-wa 2001, s. 236, 439, 738 – 46, 800 - 805, 807.
2. Pigoń K., Ruziewicz Z., *Chemia fizyczna,* PWN W-wa 1980, s. 232 – 239, 282 – 283, 354 – 357, 374 – 381, 395 – 400, 438 – 439, 668 – 670.
3. Gumiński K., *Wykłady z chemii fizycznej*, PWN W-wa 1973, s. 352 – 363.
4. Brdička R., *Podstawy chemii fizycznej,* PWN W-wa 1970, s. 886 – 890.
5. Hulanicki A., *Reakcje kwasów i zasad w chemii analitycznej*, PWN W-wa, s.85
6. Góralczyk D., *Efekt solny Brőnsteda,* Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej, UJ, Wydział Chemii, Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii, 1995, s. 112 – 116.

Aparatura

Spektrofotometr, mikropipeta, szkło laboratoryjne.

Odczynniki

0.1% alkoholowy roztwór fenoloftaleiny, 1 M NaOH, 1 M Li_2SO_4, 1 M $LiNO_3$, etanol do mycia kuwet.

Wykonanie ćwiczenia

- Dobrać długość fali odpowiadającą maksymalnej absorbancję barwnika (λ_{max}). W tym celu zmierzyć absorbancję roztworu fenoloftaleiny względem wody destylowanej w zakresie długości fali 500 - 650 nm. Pomiary wykonać dla wyjściowego roztworu fenoloftaleiny rozcieńczonego 100 krotnie z dodatkiem 0.5 ml 1 M NaOH. Zanotować λ_{max}.
- Do sześciu kolbek miarowych o pojemności 50 ml odpipetować po 0.25 ml wyjściowego roztworu fenoloftaleiny, dodać odpowiednią ilość 1 M r-ru $LiNO_3$ (kolejno 0, 0.1, 0.5, 1.0, 1.5 i 2.0 ml) i uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Następnie do każdej z kolbek dodać możliwie szybko po 0.5 ml 1 M roztworu NaOH i zawartość do-

kładnie wymieszać. Dla każdego roztworu mierzyć absorbancję przy λ_{max}, przyjmując jako czas zerowy moment dodania NaOH. Pomiary prowadzić przez ok. 45 min.

- Te same pomiary wykonać dla 1 M Li_2SO_4.

Wyniki pomiarów zebrać w tabelach:

	Objętość r-ru elektrolitu = ... ml			
	$LiNO_3$		Li_2SO_4	
t [min]	A	ln (A_0/A)	A	ln (A_0/A)

Opracowanie wyników

- Dla każdego z badanych roztworów narysować wykres ln (A_0/A)= f(t) i z nachylenia otrzymanych prostych wyznaczyć wartość stałych szybkości reakcji.
- Dla każdego roztworu obliczyć wartość siły jonowej, uwzględniając jony pochodzące z dysocjacji elektrolitu oraz NaOH. Jony pochodzące z dysocjacji barwnika można zaniedbać, ponieważ ich stężenie jest bardzo małe.
- Wyniki obliczeń zebrać w tabelach

$LiNO_3$				
Nr r-ru	I [M]	$\sqrt{I}/(1+\sqrt{I})$	k [min^{-1}]	log k

Li_2SO_4				
Nr r-ru	I [M]	$\sqrt{I}/(1+\sqrt{I})$	k [min^{-1}]	log k

- Narysować wykresy log k = f($\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$) dla obydwu elektrolitów i sprawdzić zgodność ich przebiegu z teorią efektu solnego Brőnsteda.