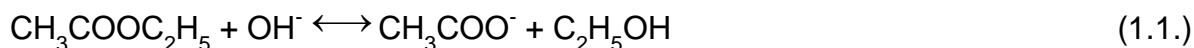


## 7. Chemická kinetika

### 7.c. Zmýdelnění ethylesteru kyseliny octové.



Zmýdelnění ethylesteru kyseliny octové je reakce s celkovou kinetikou druhého řádu a probíhá podle rovnice:



Rychlostní rovnice této reakce je dána vztahem:

$$v = \frac{dx}{dt} = k(a-x) \cdot (b-x) \quad (1.2.)$$

kde  $a$  je počáteční koncentrace esteru,  $b$  počáteční koncentrace hydroxidu a  $x$  je rozsah reakce v jednotce objemu, který je stejný jako koncentrace vzniklých octanových iontů nebo etanolu v čase  $t$ . Řešení rychlostní rovnice (1.2.) vede k výrazu:

$$k = \frac{1}{(a-b)t} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a} \quad \text{a platí: } \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a} = (a-b)kt \quad (1.3.)$$

Protože jsou při reakci pohyblivé  $\text{OH}^-$  ionty nahrazovány méně pohyblivými octanovými ionty, můžeme průběh reakce sledovat měřením vodivosti reakční směsi. Koncentrace  $\text{Na}^+$  iontů zůstává při reakci konstantní a je rovna počáteční koncentraci  $\text{OH}^-$  iontů.

Koncentraci vznikajících volných octanových iontů vypočítáme podle vztahu:

$$x = \frac{(\kappa_0 - \kappa)}{\lambda_{(\text{OH}^-)} - \lambda_{(\text{Ac}^-)}} \quad (1.4.)$$

kde  $\kappa_0$  je specifická vodivost roztoku hydroxidu na počátku a  $\kappa$  specifická vodivost reakční směsi v čase  $t$ .  $\lambda_i$  je molární iontová vodivost  $\text{OH}^-$  resp.  $\text{Ac}^-$  iontů. Acetátový i hydroxidový anion jsou součástí silného elektrolytu s ionty  $\text{Na}^+$ , proto můžeme nahradit vodivosti  $\lambda_i$  hodnotami  $\lambda_0^i$  (hodnoty viz **TABULKA I**). Počáteční koncentraci hydroxidu volíme v nadbytku vůči esteru, aby došlo reakcí k jeho úplnému spotřebaování.

Závislost rychlostní konstanty na teplotě vyjadřuje Arrheniova rovnice:

$$k = A \cdot \exp(-E_A / RT) \quad (1.5.)$$

kde  $E_A$  je aktivační energie a  $A$  frekvenční faktor. Obě hodnoty je možné získat ze směrnice a úseku regresní přímky lineárního tvaru Arrheniovy rovnice:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (1.6.)$$

Frekvenční faktor  $A$  souvisí s aktivační entropií  $\Delta S_A$  dle vztahu:

$$A = \frac{e \cdot k_b \cdot T}{h} \exp(\Delta S_A / R) = 5,664 \cdot 10^{10} T \cdot \exp(\Delta S_A / R) \quad (1.7.)$$

přičemž  $e$  je základ přirozených logaritmů (2,7182818),  $h$  Planckova konstanta (6,6260755 · 10<sup>-34</sup> J s),  $k_b$  Boltzmanova konstanta (1,380658 · 10<sup>-23</sup> J K<sup>-1</sup>)

**?** **ÚKOL:** Stanovte rychlostní konstantu zmydelnění ethylesteru kyseliny octové hydroxidem při třech teplotách. Koncentrační změny sledujte měřením specifické vodivosti roztoku s automatickým sběrem dat do PC. Vypočítejte aktivační energii, frekvenční faktor a aktivační entropii.

**✂** **POTŘEBY A CHEMIKÁLIE:** Konduktometr napojený na PC, vodivostní nádobka, vodivostní sonda, termostat, odměrné baňky ( $200\text{ cm}^3$  a  $250\text{ cm}^3$ ), váženka s víčkem, pipeta ( $20\text{ cm}^3$ ) a dělená pipeta ( $10\text{ cm}^3$ ), ethylester kyseliny octové,  $0,1\text{ M NaOH}$ .

**+** Ethylester je těkavá látka, proto dbáme na to, aby byla váženka při manipulaci vždy dobře uzavřena a nadávkování naváženého množství do odměrné baňky proběhlo co nejrychleji.

**📄** **POSTUP:** Do odměrné baňky  $250\text{ cm}^3$  si připravíme roztok NaOH o koncentraci  $0,015\text{ M}$ . Potom navážeme do váženky s přesností na  $1\text{ mg}$  asi  $0,2\text{ g}$  ethylesteru ( $16$  kapek) a zředíme vodou do odměrné baňky  $200\text{ cm}^3$ .

**1. Příprava měření.** Zapneme termostat s vývodem oběhu do pláště reakční nádoby a nastavíme první teplotu měření (blízkou  $20,0^\circ\text{C}$ ). Oba základní roztoky, připravené v uzavřených odměrných baňkách, zatížíme olověnými kroužky, vložíme do lázně termostatu a v ní ponecháme uloženy. Přidáme k nim i odměrnou baňku s destilovanou vodou pro pozdější ředění roztoků sledovaných za vyšších teplot.

**2. Měření výchozí specifické vodivosti.** Do reakční nádoby napipetujeme stejné objemy základního roztoku  $0,015\text{ M NaOH}$  a předeřáté vody. Takto vzniklým roztokem nádobku propláchneme. Postup zopakujeme, ale roztok již použijeme k změření výchozí specifické vodivosti (zaznamenaná hodnota odpovídá  $\kappa_0$  v následném experimentu v reakční směsi v čase  $t = 0$ ).

**3. Měření změn specifické vodivosti reakční směsi.** Vypláchneme nádobku destilovanou vodou a vnitřek vysušíme. Zapneme sběr dat z konduktometru se záznamem času po 3 sekundách. Do vodivostní nádoby napipetujeme  $0,015\text{ M NaOH}$  a vytemperujeme jej na teplotu měření. Vyjmeme základní roztok esteru z termostatu a v objemovém poměru 1:1 jej přímo v měrné nádobce rychle smísíme s hydroxidem. Od smíchání měříme specifickou vodivost po dobu nejméně  $30\text{ min}$ .

**4. Výchozí měření specifické vodivosti i měření její změny v reakční směsi zopakujeme pro teplotu  $30$  a  $40^\circ\text{C}$ .**

**🖨** **VYHODNOCENÍ:** Z experimentálního datového záznamu závislosti specifické vodivosti reakční směsi na čase zjistíme okamžik smíchání (položíme  $t=0\text{sec}$ ). Výchozí hodnotu  $\kappa_0$  v okamžiku smíchání získáme extrapolací závislosti k  $t=0\text{sec}$ . Tato hodnota je při pečlivě provedeném experimentu stejná jako výchozí specifická vodivost roztoku NaOH s vodou. Při výpočtech dbáme na dosazování ve správných jednotkách ( $S$  vs.  $mS$ ,  $cm$  vs.  $dm$ ). Rychlostní konstanty  $k$ , aktivační energii a frekvenční faktor vypočteme z parametrů regresních přímk.

**📝** **PROTOKOL:** hmotnost kapek esteru, přesná koncentrace připraveného roztoku esteru a hydroxidu, koncentrace esteru  $a$  a hydroxidu  $b$  na počátku reakce.

**Tabulka 1:** pro každou teplotu: výchozí specifická vodivost reakční směsi  $\kappa_0$  stanovená samostatným měřením a extrapolací z naměřených dat, molární vodivost  $\lambda_0^{OH^-}$ ,  $\lambda_0^{Ac^-}$ .

**Tabulka 2a,b,c:** teplota měření, pro každý čas  $t$  specifická vodivost reakční směsi  $\kappa$ ,

rozsah reakce  $x$ , hodnota  $\{(a-x)b\}/\{(b-x)a\}$  a  $\ln\{(a-x)b\}/\{(b-x)a\}$ . **Společný graf 1:** pro každou teplotu měření: závislost  $\kappa$  na  $t$ . **Společný graf 2:** pro každou teplotu měření: závislost  $\ln\{(a-x)b\}/\{(b-x)a\}$  na  $t$  včetně regresní přímky. **Tabulka 3:** teploty měření v jednotkách Celsius a Kelvin, rychlostní konstanty vyhodnocené ze směrnic regresních přímek Společného grafu 2, hodnoty  $1/T$  a  $\ln k$ . **Graf 3:** Závislost  $\ln k$  na  $1/T$  včetně regresní přímky. **Dále:** hodnota  $E_A$ , frekvenční faktor  $A$  a aktivační entropie reakce  $\Delta S_A$  vypočtená s použitím vztahu (1.7.).

**TABULKA I:** Parametry vztahu  $\lambda_0^i(T) = \lambda_0^i(291) \cdot (1 + \alpha \cdot (T - 291))$  pro výpočet molární iontové vodivosti vybraných iontů za teploty  $T$  (v Kelvinech).

Ion	$\lambda_0^i(291) / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	$\alpha = d(\lambda_0^i(T))/dT / \text{K}^{-1}$
$\text{OH}^-$	$1,670 \cdot 10^2$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
$\text{Ac}^-$	$0,306 \cdot 10^2$	$2,4 \cdot 10^{-2}$