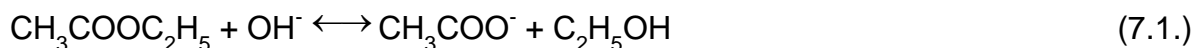


7. Chemická kinetika

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:

$$v = \frac{dx}{dt} = k(a-x) \cdot (b-x) \quad (7.2.)$$

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 (7.2.) vede k výrazu:

$$k = \frac{1}{(a-b)t} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a} \quad \text{a platí: } \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a} = (a-b)kt \quad (7.3.)$$

Protože jsou při reakci pohyblivé OH^- ionty nahrazovány méně pohyblivými octanovými ionty, můžeme průběh reakce sledovat měřením vodivosti reakční směsi. Koncentrace Na^+ iontů zůstává při reakci konstantní a je rovna počáteční koncentraci OH^- iontů. Počáteční koncentraci hydroxidu volíme v nadbytku vůči esteru, aby v rovnici (7.3.) nedošlo dělení nulou a reakce probíhala v zásaditém prostředí.

Koncentraci vznikajících volných octanových iontů vypočítáme podle vztahu:

$$x = \frac{(\kappa_0 - \kappa)}{\lambda_{(\text{OH}^-)} - \lambda_{(\text{Ac}^-)}} \quad (7.4.)$$

kde κ_0 je specifická vodivost roztoku hydroxidu na počátku a κ specifická vodivost reakční směsi v čase t . λ_i je molární iontová vodivost OH^- resp. Ac^- iontů. Acetátový i hydroxidový anion jsou součástí silného elektrolytu s ionty Na^+ , proto můžeme nahradit vodivosti λ_i hodnotami λ_0^i (hodnoty viz **TABULKA I**).

Závislost rychlostní konstanty na teplotě vyjadřuje Arrheniova rovnice:

$$k = A \cdot \exp(-E_A / RT) \quad (7.5.)$$

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:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (7.6.)$$

Frekvenční faktor A souvisí s aktivační entropií ΔS_A dle vztahu:

$$A = \frac{e \cdot k_b \cdot T}{h} \exp(\Delta S_A / R) = 5,664 \cdot 10^{10} T \cdot \exp(\Delta S_A / R) \quad (7.7.)$$

přičemž e je základ přirozených logaritmů (2,7182818), h Planckova konstanta (6,6260755 · 10⁻³⁴ J s), k_b Boltzmanova konstanta (1,380658 · 10⁻²³ J K⁻¹)



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 cm^3 a 250 cm^3), váženka s víčkem, pipeta (20 cm^3) a dělená pipeta (10 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 cm^3 si připravíme roztok NaOH o koncentraci $0,015\text{ M}$. Potom navážíme do váženky s přesností na 1 mg asi $0,2\text{ g}$ ethylesteru (16 kapek) a zředíme vodou do odměrné baňky 200 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.

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 κ_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 min .

4. Výchozí měření specifické vodivosti i měření její změny v reakční směsi zopakujeme pro teplotu 30 a 40°C .



VYHODNOCENÍ: Z experimentálního datového záznamu závislosti specifické vodivosti reakční směsi na čase zjistíme okamžik smíchání (položíme $t=0\text{sec}$). Výchozí hodnotu κ_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 κ_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 κ ,

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 κ 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 ΔS_A vypočtená s použitím vztahu (7.7.).

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