



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

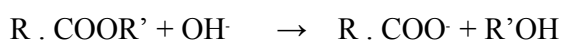


INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

„Inovace bakalářského studijního oboru Aplikovaná chemie“ CZ.1.07/2.2.00/15.0247

Stanovení rychlostní konstanty a aktivační energie zmydlnění esteru

Ve vodném roztoku se estery za přítomnosti alkalií zmydělňují podle rovnice



Rychlost této reakce při konstantní teplotě závisí na koncentraci obou výchozích látek, esteru a hydroxylových iontů vztahem

$$k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (1)$$

kde t je čas, a, b jsou výchozí koncentrace reaktantů a x je úbytek koncentrace reaktantů resp. přírůstek koncentrace produktů, jde tedy o reakci druhého řádu.

Pro zjednodušení stanovení rychlostní konstanty reakcí 2. řádu se volí např. metoda ekvimolárních koncentrací obou reaktantů. V takovém případě rychlostní konstanta této reakce je dána rovnicí (2),

$$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) \quad (2)$$

kde k_2 je rychlostní konstanta ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$), t je doba (s) od začátku reakce, a je koncentrace NaOH i esteru (mol dm^{-3}) na počátku reakce, x je úbytek koncentrace NaOH (rovný úbytku koncentrace esteru) v čase t .

Průběh této reakce je možno sledovat různými způsoby např. titračně nebo konduktometricky. Při obou způsobech stanovení rychlostní konstanty reakce je nejsnadnějším způsobem sledování časové závislosti změny koncentrace hydroxidu tak, že v přiměřených časových intervalech sledujeme koncentraci OH^- iontů ve vzorcích reakční směsi.

Na základě experimentálních výsledků měření teplotních závislostí rychlostních konstant na teplotě popsal tuto závislost Arrhenius rovnicí:

$$k = A \cdot e^{-E_A/RT} \quad (3)$$

kde A je frekvenční faktor, E_A je Arrheniova aktivační energie, R je univerzální plynová konstanta a T je teplota (K).

Podle srážkové teorie je nutným předpokladem reakce srážka dvou molekul. Ne však každá srážka je účinná, tedy vede ke vzniku produktů. Účinná je jen taková srážka, kdy se setkají molekuly

obsahující dostatečné množství energie, která je nutná k přesunu vazeb. Toto minimální množství energie, které molekula musí mít, aby mohlo dojít k reakci je nazýváno aktivační energií a značí se E_a . Vztah mezi touto aktivační energií a Arrheniovou aktivační energií je popsán rovnicí (4):

$$E_A = E_a + \frac{1}{2}RT \quad (4)$$

Vzhledem k tomu, že aktivační energie E_a je výrazně větší než $\frac{1}{2}RT$ bývají obě aktivační energie ztotožňovány.

ÚKOL: Určete aktivační energii zmýdelnění octanu ethylnatého.

VYBAVENÍ: Termostat, byreta, 2 ks 100 ml odměrné baňky, 250 ml Erlenmeyerova baňka, titrační baňky, pipety, vaříč, zpětný chladič, stopky, vodný roztok $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ o koncentraci $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, roztoky NaOH a HCl o koncentraci $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, standardní roztok $(\text{COOH})_2$ o koncentraci $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, fenolftalein.

PRACOVNÍ POSTUP:

Pokud zvolíme titrační metodu princip určení hodnoty x spočívá v tom, že vzorek reakční směsi odebraný v určitém čase se smíchá s roztokem vychlazené HCl o známé koncentraci. Látkové množství kyseliny chlorovodíkové musí být větší, než by odpovídalo počáteční koncentraci NaOH . Tím proběhne velmi rychle neutralizace nezreagovaného NaOH v odebraném vzorku a reakce se okamžitě zastaví. Pak se stanoví přebytečný obsah HCl po neutralizaci a z něj se vypočte zpětně koncentrace NaOH v reakční směsi v daném čase. Na základě tohoto údaje určíme hodnotu x .

Nejdříve stanovíme titračně pomocí standardního roztoku $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kyseliny šťavelové přesnou koncentraci NaOH a tento použijeme ke stanovení přesné koncentrace HCl .

Termostat vytemperujeme na 20°C , rovněž vytemperujeme 100 ml odměrnou baňku s roztokem esteru a 100 ml odměrnou baňku s roztokem NaOH . Po vytemperování (minimálně 20 minut) vlijeme do 250 ml Erlenmeyerovy baňky roztok louhu co nejrychleji do roztoku esteru.

Baňku s reakční směsí ihned uzavřeme, důkladně zamícháme a opět zavěsíme Erlenmeyerovu baňku s reakční směsí do termostatu. Zapišeme čas smíchání roztoků.

Pozn.: Připravené roztoky HCl a NaOH nemusí být přesně $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a nemusí být rovněž stejně účinné, odchylky $\pm 5\%$ od hodnoty $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ jsou přípustné.

Vzorky reakční směsi odebíráme přibližně v 3 minutových intervalech od slítí roztoku (2x) a následně v 5 minutových intervalech (8x) tak, že suchou pipetou odpipetujeme 15 cm^3 vzorek směsi (baňku nevyjímáme z termostatu) a vpravíme jej do titrační baňky, do které jsme předem odměřili z byrety 15 cm^3 roztoku HCl a kterou jsme důkladně ochladili ledem (pro okamžité zastavení reakce).

Přesný čas, který zaznamenáváme jako dobu odebírání vzorku je okamžik, kdy pipeta, kterou vypouštíme vzorek do přebytku kyseliny, je zcela vyprázdněna. Asi po 3 minutách, kdy byl obsah titrační baňky s přidaným vzorkem dostatečně ochlazen, zjistíme zpětnou titrací roztokem NaOH na fenolftalein spotřebu HCl na obsah NaOH v titrační směsi.

Po cca 50 minutách vyjmete reakční baňku se zbytkem reakční směsi z termostatu a po nasazení zpětného chladiče zahříváme na vodní lázni jednu hodinu. Reakce během této doby při zvýšené teplotě proběhne až do konce. Směs ochladíme a v odpipetovaném vzorku určíme konečnou koncentraci NaOH . V průběhu této doby celé měření opakujeme pro další teplotu. Takto získáme 4 sady hodnot při různých teplotách (20°C , 30°C , 40°C , 50°C).

Pozn. Uvedené doby odebrání vzorku jsou pouze přibližné. Pokud při prvních měřeních zjistíme, že reakce je příliš rychlá, tj. velké rozdíly mezi objemy NaOH v po sobě jdoucích časech, doby odběru zkrátíme, případně je při pomalém průběhu reakce prodloužíme.

VYHODNOCENÍ

Z údaje o spotřebovaném množství NaOH k titraci spočítáme okamžitou koncentraci NaOH odpovídající danému reakčnímu času.

Z naměřených hodnot sestavíme tabulku I.

Tabulka I. Hodnoty pro výpočet rychlostní konstanty reakce

Čas (s)	ml NaOH titrace	x (konc. NaOH) reakce	a-x	k ($\text{s}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{dm}^3$)
.				
.				
.				
.				

Z vypočítaných rychlostních konstant při daných teplotách sestojíme tabulku II.

Tabulka II. Teplotní závislost rychlostní konstanty reakce octanu ethylnatého a NaOH

Č. měření	Teplota T(K)	k ($\text{s}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{dm}^3$)
1		
2		
3		
4		

Z vypočítaných hodnot rychlostních konstant při daných teplotách sestojíme graf závislosti $k = f(T)$. Závislost vyhodnotíme nelineární regresí. Z parametrů rovnice vypočítáme aktivační energii.