Wyznaczanie stałej szybkości reakcji zmydlania octanu etylu metodą konduktometryczną (Zmydlanie)

Wstęp

Hydroliza estrów jest reakcją katalizowaną kwasami lub zasadami. Reakcja katalizowana kwasami jest odwracalna, w obecności kwasów prowadzi się przecież syntezę estrów z kwasów i alkoholi. Zasady nie tylko katalizują hydrolizę, ale w ilościach stechiometrycznych są zużywane w reakcji (nieodwracalnej):

$$CH_3COOC_2H_5 + KOH \rightarrow CH_3COOK + C_2H_5OH$$

W czasie reakcji nie zmienia się sumaryczna ilość jonów obecnych w roztworze. Jony OH^- są zastępowane przez jony octanowe CH_3COO^-. Te dwa rodzaje jonów różnią się jednak ruchliwością w sposób zasadniczy. Jony OH^- dzięki specjalnemu mechanizmowi przenoszenia ładunku w roztworach wodnych wykazują nadzwyczajnie wysoką ruchliwość. Zastąpienie ich jonami octanowymi spowoduje znaczne zmniejszenie przewodnictwa elektrycznego roztworu. Jest to podstawą metody wykorzystywanej w ćwiczeniu.

Reakcja hydrolizy estrów katalizowana zasadami jest reakcją drugiego rzędu i jej szybkość zależy zarówno od stężenia estru, jak i jonów OH^-:

$$-\frac{\mathrm{d}\,c_{ester}}{\mathrm{d}\,t} = -\frac{\mathrm{d}\,c_{OH^-}}{\mathrm{d}\,t} = k_2 c_{ester} c_{OH^-} \tag{1}$$

gdy $c_{ester} = c_{OH-}$, to równanie można uprościć:

$$-\frac{\mathrm{d}\,c_{ester}}{\mathrm{d}\,t} = -\frac{\mathrm{d}\,c_{OH^-}}{\mathrm{d}\,t} = \frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = k_2 c_{ester} c_{OH^-} = k_2 c^2 \tag{2}$$

Po scałkowaniu:

$$k_2 t = \frac{1}{c} - \frac{1}{c_o} \tag{3}$$

gdzie c_o to stężenie początkowe, a c to stężenie po czasie t (równe dla OH^- i estru)

Równanie to można przekształcić do równania linii prostej:

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_o} + k_2 t \tag{4}$$

w którym zmienną zależną jest $\frac{1}{c}$ a zmienną niezależną czas t.

O przewodnictwie elektrycznym roztworu decyduje obecność jonów. Na początku reakcji w mieszaninie będą tylko jony OH^- i K^+ w stężeniu równym początkowemu stężeniu c_o. Przewodnictwo właściwe κ na początku reakcji oznaczmy A. Będzie ono równe:

$$A = \lambda_{\infty K^+} c_o + \lambda_{\infty OH^-} c_o = c_o(\lambda_{\infty K^+} + \lambda_{\infty OH^-}) \tag{5}$$

gdzie dla uproszczenia zostało założone, że dla danego stężenia przewodnictwo równoważnikowe jest równe przewodnictwu granicznemu λ_∞ .

Po czasie t w mieszaninie reakcyjnej część jonów OH^- zastąpiona zostanie przez jony octanowe (oznaczane skrótowo Ac^-). Przewodnictwo właściwe roztworu oznaczmy B i będzie ono równe:

$$B = \lambda_{\infty K^+} c_o + \lambda_{\infty OH^-} c + \lambda_{\infty AcO^-}(c_o - c) \tag{6}$$

Po zakończeniu reakcji w roztworze pozostaną tylko jony K^+ i AcO^- w stężeniu c_o. Przewodnictwo właściwe oznaczmy C i będzie ono równe:

$$C = \lambda_{\infty K^+} c_o + \lambda_{\infty AcO^-} c_o = c_o(\lambda_{\infty K^+} + \lambda_{\infty AcO^-}) \tag{7}$$

Różnice przewodnictw właściwych są proporcjonalne do stężeń:

$$A - C = c_o(\lambda_{\infty OH^-} - \lambda_{\infty AcO^-}) \tag{8}$$

oraz

$$B - C = c(\lambda_{\infty OH^-} - \lambda_{\infty AcO^-}) \tag{9}$$

Z równań tych można wyliczyć stężenia c oraz c_o i wstawić do równania linii prostej z początku tego wstępu. Po niewielkim przekształceniu otrzymujemy:

$$\frac{1}{B-C} = \frac{1}{A-C} + \frac{k_2}{\lambda_{\infty OH^-} - \lambda_{\infty AcO^-}} \cdot t \tag{10}$$

Jeżeli spełnione są wszystkie założenia (reakcja jest drugiego rzędu, stężenia początkowe estru i zasady są sobie równe), to wówczas wykres zależności $\frac{1}{B-C}$ od czasu t winien być linią prostą. Równanie to można jeszcze uprościć wstawiając z równania (8) wartość $\lambda_{\infty OH^-} - \lambda_{\infty AcO^-} = \frac{A-C}{c_o}$:

$$\frac{1}{B-C} = \frac{1}{A-C} + \frac{k_2 c_o}{A-C} \cdot t \tag{11}$$

Dokładność obliczeń zależy w dużym stopniu od dokładnego wyznaczenia wartości C, przewodnictwa po zakończeniu reakcji. Nie jest łatwo ekstrapolować wartości do nieskończonego czasu. Łatwiej i dokładniej prowadzi się ekstrapolację do zera; wykreślając zależność prze-

wodnictwa *B* od odwrotności czasu $\frac{1}{t}$ i przedłużając wykres do przecięcia z osią rzędnych otrzymujemy wartość przewodnictwa po czasie nieskończenie długim, czyli *C*.

W dodatku przyglądając się równaniu zależności przewodnictwa *B* od $\frac{1}{t}$ (po przekształceniu równania (11)):

$$B = C + \frac{A - B}{k_2 c_o} \cdot \frac{1}{t} \tag{12}$$

Można zauważyć, że przy końcu reakcji, gdy *B* będzie się już niewiele zmniejszało (czyli *A-B* będzie praktycznie stałe), to wykres powinien przechodzić w linię prostą. Zatem wykorzystując końcowe wartości przewodnictwa do wykreślenia wykresu zależności *B* od $\frac{1}{t}$ możemy łatwo wyznaczyć wartość przewodnictwa po zakończeniu reakcji, *C*.

Wykonanie ćwiczenia

1. Uruchomienie komputera i włączenie przystawki do pomiaru przewodnictwa.

   W przystawce wyłącznik znajduje się z przodu, po lewej stronie. Do przystawki winna być dołączona sonda (elektroda) do pomiaru przewodnictwa.

2. Przygotowanie roztworów.

   Przygotowujemy trzy roztwory (w kolbach miarowych!):

   - 0,100 molowy roztwór KCl - przygotowujemy go z KCl cz.d.a. wcześniej suszonego w temperaturze 150°C. M. cz. KCl = 74,56
   - roztwór KOH o stężeniu z tabeli poniżej (potrzebne będzie 50 cm^3)
   - roztwór octanu etylu o stężeniu z tabeli poniżej (M.cz. = 88,11; d = 0,902) (potrzebne będzie 50 cm^3)
   - Roztwór KOH miareczkujemy 0,10 molowym HCl w celu sprawdzenia stężenia. Czynność tę wykonujemy również wtedy, gdy posługujemy się wcześniej już przygotowanym roztworem.

Stężenie roztworów KOH i estru
0.02 mol/dm^3
0.04 mol/dm^3
0.06 mol/dm^3
0.08 mol/dm^3
0.10 mol/dm^3
0.12 mol/dm^3

0.14 mol/dm^3

0.15 mol/dm^3

0.16 mol/dm^3

0.18 mol/dm^3

0.20 mol/dm^3

3. Nastawienie termostatu

   Każdy zespól będzie wykonywał pomiary dla reakcji w temperaturze podanej przez prowadzącego ćwiczenia. Nastawiamy termostat na zadaną temperaturę. Wstawiamy do termostatu dwie wąskie zlewki o pojemności 100 cm^3 osadzone w pierścieniach metalowych. Do lewej wlewamy dokładnie odmierzone 50 cm^3 roztworu KOH, do prawej natomiast dokładnie odmierzone 50 cm^3 roztworu octanu etylu. Od czasu do czasu delikatnie mieszamy roztwory i mierzymy ich temperaturę (stosować dwa różne termometry lub dokładnie płukać).

4. Po osiągnięciu przez roztwory żądanej temperatury rozpoczynamy pomiar.

   - Uruchamiamy program *kinetyka*
   - Pojawiają się komunikaty żądające podania numeru grupy, a następnie numeru zespołu i kolejnego numeru pomiaru (1 lub 2 – gdyby zaszła konieczność powtarzania ćwiczenia); dane te będą zastosowane do utworzenia nazwy pliku z danymi, utworzą go pierwsze numer grupy, numer zespołu i litera alfabetu (*a* lub *b*) - do tego zostanie dodane rozszerzenie - *dat*. Proszę nie stosować polskich znaków ani żadnych spacji, ponieważ program jest wykonywany w systemie operacyjnym DOS. Nie należy wstawiać kropki na końcu nazwy (zostanie dodana automatycznie przed *dat*). Plik będzie znajdował się w katalogu C:\TP. Każdą informację po wpisaniu wprowadzamy do komputera przez naciśnięcie klawisza >Enter
   - Zgodnie z komunikatem wlewamy do zlewki 50 cm^3 roztworu KCl i naciskamy klawisz >Enter
   - Po zmierzeniu temperatury roztworu KCl wprowadzamy tę wielkość do komputera
   - Zgodnie z komunikatem przepłukujemy sondę wodą destylowaną, otrząsamy elektrody z nadmiaru wody i wkładamy do termostatowanego roztworu KOH (z lewej strony), odczekujemy około 2 minut na ogrzanie się elektrod (można nimi delikatnie mieszać roztwór) i naciskamy klawisz >Enter
   - Po pojawieniu się odnośnego komunikatu do zlewki z roztworem KOH wlewamy energicznie termostatowany roztwór estru (ze zlewki z prawej strony); pomagamy sobie mieszając roztwór sondą z elektrodami; naciskamy klawisz >Enter, by rozpocząć zbieranie danych

   Uwaga:

Czynność tę najlepiej rozdzielić na dwie lub trzy osoby. Jedna wlewa roztwór estru, druga miesza sondą, a trzecia wciska klawisz >Enter. Uwaga, po wciśnięciu klawisza >Enter nie wolno ruszać elektrody zanurzonej w zlewce.

- Kontrolujemy przebieg reakcji patrząc na ekran komputera i sprawdzając temperaturę w termostacie
- Gdy przez kilkanaście minut przewodnictwo roztworu nie będzie się już zmieniało wzywamy prowadzącego ćwiczenia w celu zatwierdzenia decyzji zakończenia zbierania danych i naciskamy klawisz *S*.

Uwaga:
Prawidłowy wybór momentu zakończenia ćwiczenia jest decydujący dla prawidłowego opracowania wyników, przewodnictwo właściwe roztworu na końcu reakcji jest wielkością stosowaną w każdym rachunku i dokładność jego pomiaru decyduje o dokładności obliczeń.

- Po przeczytaniu pojawiających się komunikatów naciskamy klawisz >Enter i następnie Ctr + C
- Dane kopiujemy do pamięci podłączanej przez USB lub za pośrednictwem sieci Internet.

5. Opracowanie wyników

- Dane importujemy z pliku z danymi do arkusza kalkulacyjnego (instrukcja dostępna jesty na stronie http://luberski.netau.net). Plik jest w formacie tekstowym. Po wierszach z danymi pomocniczymi znajdują się kolumny z danymi liczbowymi. W pierwszej podano czas w sekundach, w drugiej przewodnictwo właściwe roztworu, w trzeciej natomiast cos(α), cosinus kąta przesunięcia fazowego. Jest on miarą udziału pojemności i indukcyjności w całkowitym przewodnictwie. Gdyby występowało tylko przewodnictwo przez prosty przewodnik omowy (tak, jak zakładamy), to wartość cos(α) powinna być równa jedności. Zależności są bardzo złożone, dlatego nie będziemy ilościowo wykorzystywać cos(α). Wartości te można wykorzystać jakościowo w omówieniu wyników.

- Sporządzamy wykres zależności *B* od $\frac{1}{t}$ dla 10 – 15% ostatnich punktów. Ekstrapolujemy wartość przewodnictwa *B* do zera. Można to zrobić korzystając z komputera w następujący sposób: wyszukujemy na wykresie odcinek prostoliniowy od strony zerowych wartości $\frac{1}{t}$. Odczytujemy równanie regresji prostoliniowej dla punktów tworzących linię prostą ($B = a_0 + a_1 \frac{1}{t}$). Wartość a_0 jest równa przewodnictwu na końcu reakcji, czyli *C*. Warto to jednak sprawdzić, patrząc na położenie tego punktu na wykresie na osi rzędnych. Powinien on w naturalny sposób stanowić punkt przecięcia wykresu tworzonego przez punkty pomiarowe z osią rzędnych.

- Wykorzystując wyznaczoną wartość *C* sporządzamy wykres zależności $\frac{1}{B-C}$ od czasu dla wszystkich punktów. Jeżeli reakcja jest rzeczywiście drugorzędowa, to wykres powinien być linią prostą. Jeżeli nie jest, to próbujemy nanieść na wykres zależność ln(B-C) od czasu. Prosta linia świadczy w tym przypadku o tym, że jest to reakcja pierwszorzędowa.

  Odrzucamy punkty nieprawidłowe (przypadkowo zarejestrowane wartości ujemne, punkty bardzo odbiegające od innych) i przy pomocy metod statystycznych (regresji liniowej) wyliczamy wartość współczynników równania prostej. Równanie to dla reakcji drugiego rzędu odpowiada równaniu (11). Wobec tego współczynnik a_0 jest równy $\frac{1}{A-C}$, natomiast $a_1 = \frac{k_2 c_o}{A-C}$. Wykorzystując znaną już wartość $\frac{1}{A-C}$ wyliczamy wartość k_2.

  Uwaga, c_0 odpowiada początkowemu stężeniu KOH (równemu stężeniu $CH_3COOC_2H_5$) w sporządzonym roztworze złożonym z obu tych substancji.

  Do interpretacji wyników możemy też wykorzystać wartości przewodnictw granicznych podane w literaturze (można skorzystać z tabelki poniżej)

Jon	Temperatura / °C	
	18	25
	λ_∞ / $\Omega^{-1}m^2mol^{-1}$	
OH^-	0.0174	0.01976
CH_3COO^-	0.0034	0.0041
K^+	0.00646	0.00735