Ćwiczenie 4.4.

Badanie kinetyki reakcji zmydlania octanu etylu za pomocą NaOH

Dlaczego badanie kinetyki reakcji ma znaczenie?

Szybkość reakcji chemicznych decyduje o przebiegu wielu procesów biologicznych, farmaceutycznych i analitycznych. Kinetykę wykorzystuje się m.in. do opisu reakcji enzymatycznych, oceny trwałości leków oraz określania wpływu temperatury na przebieg procesów chemicznych. W laboratorium medycznym wiele oznaczeń opiera się na rejestracji zmiany sygnału w czasie. W tym ćwiczeniu sygnałem pomiarowym jest przewodność elektrolityczna mieszaniny reakcyjnej, a dane czasowe służą do wyznaczenia parametrów modelu kinetycznego.

Zagadnienia do samodzielnego opracowania

- Szybkość reakcji chemicznej – definicja i sposoby jej wyrażania.
- Czynniki wpływające na szybkość reakcji – stężenie reagentów, temperatura i katalizator.
- Równanie kinetyczne reakcji – stała szybkości k, rząd reakcji i jego znaczenie.
- Reakcje pierwszego i drugiego rzędu – podstawowe zależności kinetyczne.
- Wpływ temperatury na szybkość reakcji – równanie Arrheniusa i energia aktywacji.
- Budowa i reaktywność estrów – hydroliza zasadowa (zmydlanie) estrów.
- Przewodnictwo elektrolityczne jako sposób monitorowania przebiegu reakcji – zależność sygnału od składu jonowego roztworu.

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zbadanie kinetyki reakcji zmydlania octanu etylu wodorotlenkiem sodu na podstawie zmian przewodności elektrolitycznej mieszaniny reakcyjnej w czasie. Na podstawie danych pomiarowych zostanie wyznaczona stała szybkości reakcji oraz oceniony wpływ temperatury na jej wartość, a następnie określona energia aktywacji reakcji. Ćwiczenie pokazuje również sposób wykorzystania szeregu danych pomiarowych do opisu przebiegu procesu chemicznego za pomocą modelu kinetycznego.

1. Aparatura i wyposażenie

- cylindry miarowe o pojemności 50 cm^3 – 2 szt.;
- zlewki o pojemności 100 cm^3 – 3 szt.;
- mieszadła magnetyczne z funkcją grzania – 2 szt.;
- mieszadełka magnetyczne – 2 szt.;
- konduktometr z sondą konduktometryczną i czujnikiem temperatury – 1 zestaw;
- czujniki temperatury/termopary współpracujące z mieszadłami – 2 szt.;
- zlewka o pojemności 600 cm^3 – 1 szt.;
- pipeta jednomiarowa 20 cm^3 – 1 szt.;
- kolba miarowa 100 cm^3 – 1 szt.;
- lejek szklany – 1 szt.;
- tryskawka z wodą destylowaną oraz naczynie pomocnicze do płukania sondy.

2. Odczynniki i materiały

- roztwór octanu etylu o stężeniu 0,020 mol/dm^3;
- roztwór NaOH o stężeniu 0,100 mol/dm^3 (roztwór A);
- woda destylowana.

3. Wykonanie

3.1. Przygotowanie roztworów

1. Do zlewki 100 cm^3 oznaczonej „octan” odmierzyć cylindrem miarowym 40 cm^3 roztworu octanu etylu o stężeniu 0,020 mol/dm^3. Umieścić w zlewce mieszadełko magnetyczne.
2. Z roztworu NaOH o stężeniu 0,100 mol/dm^3 (roztwór A) przygotować 100 cm^3 roztworu NaOH o stężeniu 0,020 mol/dm^3 (roztwór B). Pipetą jednomiarową odmierzyć 20,00 cm^3 roztworu A do kolby miarowej 100 cm^3, dopełnić wodą destylowaną/dejonizowaną do kreski, zamknąć i dokładnie wymieszać.
3. Do drugiej zlewki 100 cm^3 oznaczonej „NaOH” odmierzyć 40 cm^3 roztworu B i umieścić w niej drugie mieszadełko magnetyczne.
4. Do zlewki 600 cm^3 wlać około 150 cm^3 wody destylowanej. Zlewka ta będzie pełniła funkcję łaźni wodnej dla zlewki „octan”.
5. W czasie termostatowania przygotować roztwór NaOH o stężeniu 0,010 mol/dm^3 (roztwór C), który posłuży do wyznaczenia G_0. Do czystej zlewki odmierzyć 40 cm^3 roztworu B i 40 cm^3 wody destylowanej/dejonizowanej, używając dwóch czystych cylindrów miarowych 50 cm^3. Dokładnie wymieszać.

3.2. Termostatowanie układu

1. Zlewkę 600 cm^3 z wodą umieścić na pierwszym mieszadle magnetycznym z grzaniem, a w łaźni wodnej ustawić zlewkę „octan”.
2. Zlewkę „NaOH” ustawić na drugim mieszadle magnetycznym z grzaniem.
3. W obu zlewkach umieścić czujniki temperatury tak, aby były zanurzone w cieczy, lecz nie dotykały dna ani obracającego się mieszadełka.
4. Włączyć mieszanie i ustawić prędkość 250 rpm. Następnie włączyć grzanie i ustawić temperaturę podaną przez prowadzącego.
5. Odczekać do ustabilizowania temperatury obu roztworów. Do rozpoczęcia reakcji przystąpić dopiero wtedy, gdy temperatura reagentów jest zgodna z wartością zadaną.

3.3. Rozpoczęcie reakcji i pomiar przewodności

1. Po ustabilizowaniu temperatury zatrzymać mieszanie zlewki „NaOH”, wyjąć jej czujnik temperatury i mieszadełko magnetyczne.
2. Całą porcję roztworu B szybko przenieść przez lejek do zlewki „octan”. Za moment t = 0 przyjąć zakończenie wprowadzania roztworu B. Niezwłocznie kontynuować mieszanie mieszaniny reakcyjnej z prędkością 250 rpm.
3. Sondę konduktometryczną i czujnik temperatury umieścić w mieszaninie reakcyjnej tak, aby nie dotykały dna ani mieszadełka. Rozpocząć rejestrację przewodności G_t oraz temperatury.
4. Odczyty G_t i temperatury wykonywać co 2 min do 10. minuty włącznie, a następnie co 5 min do upływu 60 min. Każdorazowo zapisać rzeczywisty czas, temperaturę i przewodność.
5. W czasie trwania reakcji zlewkę z roztworem C ustawić na drugim mieszadle, umieścić w niej czujnik temperatury, włączyć mieszanie 250 rpm i termostatować w tej samej temperaturze co mieszaninę reakcyjną.
6. Po 60 min wyjąć sondę konduktometryczną i czujnik temperatury z mieszaniny reakcyjnej. Przepłukać je nad naczyniem pomocniczym wodą destylowaną/dejonizowaną i delikatnie osuszyć z zewnątrz bez pocierania powierzchni pomiarowej.
7. Sprawdzić, czy roztwór C osiągnął temperaturę doświadczenia. Następnie umieścić w nim sondę konduktometryczną i zmierzyć G_0 oraz temperaturę roztworu odniesienia.

4. Podstawa obliczeń i opracowanie wyników

Reakcja zmydlania octanu etylu wodorotlenkiem sodu przebiega zgodnie z równaniem:

$$CH_3COOC_2H_5 + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH$$

W trakcie reakcji jony OH^- są zużywane, a w roztworze pojawiają się jony CH_3COO^-. Ponieważ przewodnictwo molowe jonów OH^- jest znacznie większe niż jonów octanowych, przewodność mieszaniny reakcyjnej maleje wraz z postępem reakcji. Dzięki temu przewodność może pełnić funkcję sygnału opisującego zmianę składu jonowego układu w czasie.

4.1. Stężenia reagentów po zmieszaniu

Roztwór B otrzymuje się przez rozcieńczenie roztworu A:

$$c_B = c_A \frac{V_A}{V_f}$$

gdzie: c_B – stężenie przygotowanego roztworu B [mol/dm^3]; c_A – stężenie roztworu A [mol/dm^3]; V_A – objętość roztworu A pobrana do rozcieńczenia [cm^3]; V_f – końcowa objętość roztworu B po rozcieńczeniu [cm^3].

Po zmieszaniu równych objętości roztworu octanu etylu i roztworu B początkowe stężenie każdego z reagentów w mieszaninie reakcyjnej wynosi:

$$c_0 = c_B \frac{V_B}{V_B + V_{\text{ester}}}$$

gdzie: c_0 – początkowe stężenie każdego reagenta w mieszaninie [mol/dm^3]; c_B – stężenie roztworu B [mol/dm^3]; V_B – objętość roztworu B wprowadzona do reakcji [cm^3]; V_{ester} – objętość roztworu octanu etylu [cm^3].

Dla parametrów rzeczywistego ćwiczenia c_0 = 0,010 mol/dm^3. Wartość tę należy wykorzystać w obliczeniach własnych wyników.

4.2. Model kinetyczny

Reakcję zmydlania octanu etylu NaOH traktujemy w warunkach ćwiczenia jako reakcję drugiego rzędu:

$$v = k\, c_A\, c_B$$

gdzie: v – szybkość reakcji [mol/(dm^3·s)]; k – stała szybkości reakcji [dm^3/(mol·s)]; c_A i c_B – stężenia reagentów [mol/dm^3].

Przy równych początkowych stężeniach obu reagentów $c_{A,0} = c_{B,0} = c_0$ w dowolnym czasie reakcji ich stężenia pozostają równe. Zintegrowane równanie kinetyczne ma wtedy postać:

$$\frac{1}{c_t} - \frac{1}{c_0} = k\, t$$

gdzie: c_0 – początkowe stężenie każdego reagenta po zmieszaniu [mol/dm^3]; c_t – stężenie nieprzereagowanego estru i OH^- w chwili t [mol/dm^3]; k – stała szybkości reakcji [dm^3/(mol·s)]; t – czas reakcji [s].

4.3. Powiązanie przewodności z postępem reakcji

W modelu stosowanym w ćwiczeniu przyjmujemy liniową zależność między przewodnością a udziałem nieprzereagowanego NaOH:

$$\frac{G_t - G_\infty}{G_0 - G_\infty} = \frac{c_t}{c_0}$$

gdzie: c_0 – początkowe stężenie każdego reagenta [mol/dm^3]; c_t – stężenie nieprzereagowanego estru i OH^- w chwili t [mol/dm^3]; znaczenie symboli G_0, G_t i G_∞ podano w tabeli poniżej.

Symbol	Znaczenie
G_0	przewodność odpowiadająca początkowemu stężeniu NaOH w mieszaninie reakcyjnej; wyznaczana z osobnego roztworu C o c(NaOH) = 0,010 mol/dm^3, termostatowanego w tej samej temperaturze;
G_t	przewodność mieszaniny reakcyjnej zmierzona po czasie t;
$G\infty$	przewodność odpowiadająca zakończeniu reakcji; wyznaczana jako wyraz wolny regresji liniowej.

4.4. Wyznaczanie stałej szybkości reakcji

Po połączeniu zależności kinetycznej i konduktometrycznej otrzymuje się zależność:

$$k = \frac{G_0 - G_t}{c_0\, t\, (G_t - G_\infty)}$$

gdzie: k – stała szybkości reakcji [dm^3/(mol·s)]; c_0 – początkowe stężenie każdego reagenta [mol/dm^3]; t – czas reakcji [s]; G_0, G_t, G_∞ – przewodności [mS/cm].

Do opracowania danych wygodniej wykorzystać postać liniową. Dla każdego punktu pomiarowego oblicza się:

$$x = \frac{G_0 - G_t}{t}$$

gdzie: x – wielkość pomocnicza [mS/(cm·s)]; G_0 i G_t – przewodności [mS/cm]; t – czas reakcji [s].

a następnie sporządza wykres $G_t = f(x)$:

$$G_t = \frac{1}{c_0 k}\, x + G_\infty$$

gdzie: G_t – przewodność w chwili t [mS/cm]; x – wielkość obliczana jako $(G_0 - G_t)/t$ [mS/(cm·s)]; G_∞ – przewodność odpowiadająca zakończeniu reakcji [mS/cm].

Współczynnik kierunkowy prostej a oraz wyraz wolny b mają znaczenie:

$$k = \frac{1}{c_0 a}$$

gdzie: a – współczynnik kierunkowy prostej [s]; c_0 – początkowe stężenie każdego reagenta po zmieszaniu [mol/dm^3]; k – stała szybkości reakcji [dm^3/(mol·s)].

b = G∞ [mS/cm].

5. Przykładowe opracowanie wyników – dane symulowane

Uwaga dotycząca przykładu

Poniższe wartości są wyłącznie przykładem dydaktycznym i zostały celowo dobrane inaczej niż parametry rzeczywistego ćwiczenia. Nie należy ich przenosić do własnego sprawozdania.

5.1. Dane przykładowe

Załóżmy, że zmieszano po 40 cm^3 roztworów octanu etylu i NaOH o stężeniu 0,016 mol/dm^3. Początkowe stężenie każdego z reagentów po zmieszaniu wynosi:

$$c_0 = 0{,}016 \cdot \frac{40}{40 + 40} = 0{,}0080 \text{ mol/dm}^3$$

Przykładowe serie wykonano w temperaturach 298,15 K i 313,15 K. W tabelach podano wybrane punkty z symulowanego przebiegu.

t [min]	G_t 298 K [mS/cm]	x 298 K [mS/(cm·s)]	G_t 313 K [mS/cm]	x 313 K [mS/(cm·s)]
2	1,8438	0,000468	2,3172	0,001106
4	1,7930	0,000446	2,2067	0,001014

t [min]	G_t 298 K [mS/cm]	x 298 K [mS/(cm·s)]	G_t 313 K [mS/cm]	x 313 K [mS/(cm·s)]
6	1,7469	0,000425	2,1133	0,000935
10	1,6661	0,000390	1,9641	0,000810
15	1,5823	0,000353	1,8257	0,000694
20	1,5130	0,000323	1,7221	0,000607
30	1,4050	0,000275	1,5772	0,000485
40	1,3247	0,000240	1,4808	0,000404
50	1,2628	0,000212	1,4119	0,000346
60	1,2134	0,000191	1,3603	0,000303

5.2. Przykład obliczenia wartości x

Dla temperatury 298,15 K i czasu 10 min (600 s):

$$x = \frac{1{,}900 - 1{,}6661}{600} = 3{,}898 \times 10^{-4}\ \text{mS/(cm} \cdot \text{s)}$$

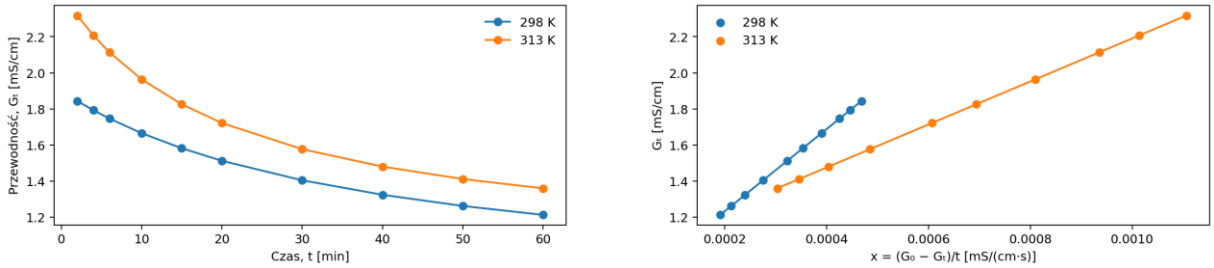
Analogiczne obliczenie wykonuje się dla każdego punktu pomiarowego.

5.3. Regresja liniowa i obliczenie k

Dla serii 298,15 K regresja $G_t = a \cdot x + b$ daje w przykładzie a = 2272,7 s oraz b = 0,780 mS/cm. Stała szybkości wynosi:

$$k = \frac{1}{0{,}0080 \times 2272{,}7} = 0{,}0550\ \text{dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$$

Dla serii 313,15 K analogicznie otrzymano k = 0,105 $\text{dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$. Większa wartość k w wyższej temperaturze oznacza szybszy przebieg reakcji.



Rysunek 1. Przykładowe przebiegi $G_t = f(t)$ oraz liniowa postać $G_t = f((G_0 - G_t)/t)$. Dane symulowane.

5.4. Ocena jakości dopasowania

Do równania regresji należy podać współczynnik determinacji R^2. Wysoka wartość R^2 wskazuje na dobrą zgodność danych z przyjętym modelem w badanym zakresie. Należy również sprawdzić przebieg punktów oraz zwrócić uwagę na ewentualne punkty wyraźnie odstające.

6. Wpływ temperatury i energia aktywacji

6.1. Temperatura rzeczywista serii

Do opracowania wykorzystuje się dwie serie pomiarowe wykonane w dwóch temperaturach. Jeżeli temperatura podczas pomiaru nie była idealnie stała, dla każdej serii należy obliczyć średnią rzeczywistą temperaturę z zarejestrowanych wartości. Do równania Arrheniusa temperaturę wprowadza się w kelwinach:

$$\overline{T}[\text{K}] = \overline{t}[^\circ\text{C}] + 273{,}15$$

gdzie: $\overline{T}$ – średnia temperatura bezwzględna [K]; $\overline{t}$ – średnia temperatura [°C].

6.2. Równanie Arrheniusa

Zależność stałej szybkości reakcji od temperatury opisuje równanie Arrheniusa:

$$k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

gdzie: k – stała szybkości reakcji [dm^3/(mol·s)]; A – czynnik przedeksponencjalny [dm^3/(mol·s)]; E_a – energia aktywacji [J/mol]; R – stała gazowa, 8,314 J/(mol·K); T – temperatura bezwzględna [K].

Dla dwóch temperatur energię aktywacji oblicza się bezpośrednio z zależności:

$$E_a = \frac{R\ln(k_2/k_1)}{1/T_1 - 1/T_2}$$

gdzie: E_a – energia aktywacji [J/mol]; R = 8,314 J/(mol·K); k_1 i k_2 – stałe szybkości reakcji w temperaturach T_1 i T_2 [dm^3/(mol·s)]; T_1 i T_2 – temperatury bezwzględne [K].

6.3. Przykład obliczenia E_a

Dla przykładowych wartości k_1 = 0,055 dm^3/(mol·s) w 298,15 K oraz k_2 = 0,105 dm^3/(mol·s) w 313,15 K:

$$E_a = \frac{8{,}314\ln(0{,}105/0{,}055)}{1/298{,}15 - 1/313{,}15} = 3{,}35\times10^4\ \text{J/mol} = 33{,}5\ \text{kJ/mol}$$

Przykład służy wyłącznie pokazaniu sposobu obliczeń; w opracowaniu należy wykorzystać wartości k i temperatury rzeczywiste uzyskane dla własnych serii.

7. Wykresy wymagane w opracowaniu

1. $G_t = f(t)$ dla każdej temperatury – wykres przebiegu sygnału w czasie; bez dopasowywania prostej do przebiegu nieliniowego.
2. $G_t = f((G_0 - G_t)/t)$ dla każdej temperatury – wykres z regresją liniową, równaniem prostej i R^2; z nachylenia wyznaczyć k, a z wyrazu wolnego G_∞.

8. Interpretacja wyników

- Wyjaśnij kierunek zmian przewodności G_t w czasie, odnosząc go do zużywania OH^- i powstawania CH_3COO^-.
- Porównaj wartości k uzyskane w obu temperaturach i określ, czy ich zmiana jest zgodna z równaniem Arrheniusa.
- Oceń jakość liniowego dopasowania $G_t = f((G_0 - G_t)/t)$ na podstawie R^2, przebiegu punktów oraz obecności ewentualnych punktów odstających.
- Oceń stabilność temperatury w każdej serii i wskaż, czy mogła istotnie wpłynąć na przewodność oraz wyznaczoną wartość k.

9. Wnioski

Wnioski powinny wynikać bezpośrednio z danych. Nie należy przepisywać celu ćwiczenia ani opisu metody. W 3–5 krótkich punktach należy:

- podać uzyskane wartości k wraz z temperaturami pomiaru;
- stwierdzić, jak temperatura wpłynęła na szybkość reakcji;
- podać wyznaczoną energię aktywacji E_a;
- ocenić, czy dane były zgodne z przyjętym modelem kinetycznym, odnosząc się do regresji i R^2;
- wskazać najważniejszy czynnik mogący ograniczać dokładność wyniku, jeśli był widoczny w danych.

Znaczenie praktyczne

Od sygnału do parametru

W wielu metodach biologicznych i medycznych rejestruje się zmianę sygnału w czasie, a następnie wyznacza z niej parametr opisujący proces. Tak samo w tym ćwiczeniu: zmiana przewodności jest sygnałem, seria $G_t(t)$ stanowi dane, model kinetyczny nadaje im znaczenie chemiczne, a końcowym wynikiem są k i E_a.

10. Schemat opracowania wyników

Krok	Co zrobić	Wynik / parametr
1	Zebrać t, T i G_t dla każdej serii.	Surowe dane czasowe.
2	Obliczyć średnią rzeczywistą temperaturę serii.	$\bar{T}$ [K].
3	Przyjąć c_0 wynikające z przygotowania mieszaniny reakcyjnej.	c_0 [mol/dm^3].
4	Do każdej serii przypisać G_0 z roztworu C mierzonego w tej samej temperaturze.	G_0 [mS/cm].
5	Dla każdego punktu obliczyć $x = (G_0 - G_t)/t$.	Tabela x, G_t.
6	Wykonać regresję $G_t = a \cdot x + b$.	a [s], b = G∞ [mS/cm], R^2.
7	Obliczyć $k = 1/(c_0 \cdot a)$.	k [dm^3/(mol·s)].
8	Porównać k dla dwóch temperatur.	Ocena wpływu temperatury.
9	Wyznaczyć E_a z k_1, k_2 oraz T_1, T_2 za pomocą równania dwupunktowego.	E_a [kJ/mol].
10	Zinterpretować dane i sformułować 3–5 wniosków.	Ocena modelu i jakości doświadczenia.

11. Literatura

- Atkins P., Jones L., Laverman L., Chemia ogólna, PWN, Warszawa 2020 – rozdz. 7A (szybkość reakcji), 7B (równania kinetyczne; szczególnie reakcje drugiego rzędu), 7D.1 (równanie Arrheniusa) oraz 11D.7 (reakcje estrów).
- Jones L., Atkins P., Chemia ogólna. Cząsteczki, materia, reakcje, PWN, Warszawa 2004 – rozdz. 13.1–13.7 (kinetyka chemiczna) oraz 11.9 (kwasy karboksylowe i estry).