

Wpływ stężenia kwasu na szybkość hydrolizy estru

ćwiczenie nr 25

opracowała dr B. Nowicka, aktualizacja D. Waliszewski

Zakres zagadnień obowiązujących do ćwiczenia

1. Częstotliwość i rzędowość reakcji chemicznych
2. Równania kinetyczne reakcji rzędu pierwszego i drugiego
3. Metody wyznaczania rzędowości reakcji
4. Kinetyka reakcji odwracalnych
5. Wpływ katalizatora na szybkość reakcji

Literatura

1. K. Pigoń, Z. Ruziewicz, *Chemia Fizyczna*, PWN, Warszawa
2. A. Bielański i in. (red.), *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa
3. P.W. Atkins, *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa
4. A. Molski, *Wprowadzenie do kinetyki chemicznej*, WNT, Warszawa
5. J. Woźnicka, H. Piekarski (red.), *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej*, Wydawnictwo UŁ, Łódź

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie stałych szybkości i szybkości chwilowych reakcji hydrolizy octanu etylu w środowisku kwasu solnego o różnych stężeniach ($c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ i $c = 1,5 \text{ mol dm}^{-3}$)

Układ pomiarowy

Układ pomiarowy stanowią dwie biurety półautomatyczne.

Odczynniki chemiczne i sprzęt laboratoryjny:

octan etylu, kwas solny ($c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ i $c = 1,5 \text{ mol dm}^{-3}$), mianowany roztwór zasady sodowej ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), fenoloftaleina, woda destylowana, 4 kolby (100 cm^3), 2 kolby z korkiem (100 cm^3), 4 pipety (dwie 2 cm^3 , 10 cm^3 , 25 cm^3).

Wykonanie ćwiczenia i przedstawienie wyników pomiarów

A. Oznaczanie objętości zasady sodowej V_0 potrzebnej do zobojętnienia kwasu solnego w czasie $t = 0$

1. W dwóch kolbkach (100 cm^3) przygotować po 50 cm^3 kwasu solnego o stężeniach $c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ i $c = 1,5 \text{ mol dm}^{-3}$, dodać po $2,0 \text{ cm}^3$ wody destylowanej i dokładnie wymieszać.
2. Z kolbki pierwszej pobrać $2,0 \text{ cm}^3$ przygotowanego roztworu kwasu solnego, rozcieńczyć wodą destylowaną (do ok. 20 cm^3) i zmiareczkować mianowanym roztworem zasady sodowej o stężeniu $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, używając fenoloftaleiny jako wskaźnika. Zanotować objętość zasady sodowej V_0 .
3. Czynność analogiczną do opisanej w punkcie 2 wykonać dla drugiego roztworu kwasu solnego.

B. Oznaczanie objętości zasady sodowej V_t potrzebnej do zobojętnienia mieszaniny kwasów solnego i octowego w czasie t

1. W dwóch kolbkach z korkami (100 cm^3) przygotować po 50 cm^3 kwasu solnego o różnych stężeniach ($c = 0,5\text{ mol dm}^{-3}$ i $c = 1,5\text{ mol dm}^{-3}$).
2. Do kolbki pierwszej, zawierającej kwas solny o stężeniu $c = 0,5\text{ mol dm}^{-3}$, dodać $2,0\text{ cm}^3$ octanu etylu. Zanotować czas rozpoczęcia reakcji.
3. W pewnym odstępie czasu (np. 10 minut), dodać $2,0\text{ cm}^3$ estru do drugiej kolbki, zawierającej kwas solny o stężeniu $c = 1,5\text{ mol dm}^{-3}$. Zanotować czas rozpoczęcia reakcji.

Nie należy rozpoczynać reakcji jednocześnie dla obu mieszanin.

4. Po około 20 minutach od chwili rozpoczęcia reakcji w mieszaninie pierwszej, pobrać z kolbki $2,0\text{ cm}^3$ roztworu, rozcieńczyć wodą destylowaną (do ok. 20 cm^3) i zanotować dokładny czas, który upłynął od chwili rozpoczęcia reakcji. Próbkę zmiareczkować mianowanym roztworem zasady sodowej.
5. Czynności analogiczne do opisanych w punkcie 4 wykonać dla roztworu znajdującego się w drugiej kolbce (zawierającego kwas solny o stężeniu $c = 1,5\text{ mol dm}^{-3}$).
6. Oba roztwory (kolbki: pierwsza i druga) zmiareczkować w dwudziestominutowych odstępach czasu, notując objętości zużytej zasady V_t . Oznaczenia wykonywać przez 3 godziny.

Czas pobierania próbek do zmiareczkowania może różnić się od wskazanego, ale musi być określony z dokładnością do jednej minuty.

7. Po wykonaniu pomiarów opisanych w punktach 4–6, kolbki z pozostałą ilością roztworów zamknąć korkami i *pozostawić na 1 tydzień*.

C. Oznaczanie objętości zasady sodowej V_∞ potrzebnej do zobojętnienia mieszaniny kwasu solnego i octowego w czasie $t = \infty$

Po tygodniu, roztwory zmiareczkować w sposób opisany w punkcie 4 i zanotować objętości zasady sodowej V_∞ .

Tabela 1. Wyniki pomiarów i obliczeń k dla reakcji hydrolizy octanu etylu katalizowanej kwasem solnym o stężeniu $c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$

Czas t [min]	Czas t [s]	Objętość zasady V_t [cm ³]	$\ln \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t}$	k_{obl} [s ⁻¹]	\bar{k}_{obl} [s ⁻¹]	k_{graf} [s ⁻¹]	k_{num} [s ⁻¹]
$t_0 = 0$		V_0		–			
t_1		V_1					
t_2		V_2					
.		.					
t_6		V_6					
t_∞		V_∞		–			

Tabela 2. Wyniki pomiarów i obliczeń k dla reakcji hydrolizy octanu etylu katalizowanej kwasem solnym o stężeniu $c = 1,5 \text{ mol dm}^{-3}$

Czas t [min]	Czas t [s]	Objętość zasady V_t [cm ³]	$\ln \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t}$	k_{obl} [s ⁻¹]	\bar{k}_{obl} [s ⁻¹]	k_{graf} [s ⁻¹]	k_{num} [s ⁻¹]
$t_0 = 0$		V_0		–			
t_1		V_1					
t_2		V_2					
.		.					
t_6		V_6					
t_∞		V_∞		–			

Opracowanie i dyskusja wyników pomiarów

1. Obliczyć stałe szybkości reakcji hydrolizy estru w środowisku kwasu solnego o stężeniach $c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ i $c = 1,5 \text{ mol dm}^{-3}$, korzystając z zależności między stałą szybkości tej reakcji i uzyskanymi eksperymentalnie wartościami objętości zasady sodowej:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_{\infty} - V_0}{V_{\infty} - V_t} \quad (1)$$

Dla obu serii pomiarów otrzymuje się kilka wartości stałych k_{obl} , odpowiadających wynikom miareczkowania po czasie: t_1, t_2, t_3 itd.

2. Obliczyć wartość średnią stałych szybkości reakcji hydrolizy octanu etylu \bar{k}_{obl} przebiegającej w obu badanych roztworach.
3. Wyznaczyć graficznie wartości stałych szybkości reakcji hydrolizy k_{graf} dla obu serii pomiarów. W tym celu sporządzić wykresy zależności wynikającej z równania 1:

$$\ln \frac{V_{\infty} - V_0}{V_{\infty} - V_t} = f(t) \quad (2)$$

i obliczyć współczynniki kierunkowe otrzymanych prostych.

4. Obliczyć stałe szybkości reakcji hydrolizy metodą najmniejszych kwadratów k_{num} .
5. Zestawić w Tabelach 1 i 2 wartości stałych szybkości reakcji hydrolizy octanu etylu obliczone różnymi metodami i porównać je ze sobą.
6. Obliczyć szybkość chwilową badanej reakcji v w środowisku kwasu solnego o stężeniach $c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ i $c = 1,5 \text{ mol dm}^{-3}$. W tym celu należy:

– obliczyć stężenia produktu x po czasie: t_1, t_2, t_3 itd, korzystając z równań:

$$(c_{\text{HCl}+x}) = \frac{c_z}{V_r} V_t \quad (3)$$

$$c_{\text{HCl}} = \frac{c_z}{V_r} V_0 \quad (4)$$

gdzie: c_z – stężenie zasady sodowej użytej do miareczkowania, V_r – objętość roztworu pobranego do miareczkowania

– wykreślić krzywe ilustrujące zależność stężenia produktu x od czasu $x = f(t)$

(obie krzywe przedstawić w jednym układzie współrzędnych)

– poprowadzić styczne do krzywych w punkcie odpowiadającym wybranej chwili t , np. 4000 sekund i obliczyć tangensy kąta nachylenia tych prostych (szybkości chwilowe v).

7. Zestawić w Tabeli 3 wartości szybkości chwilowych badanej reakcji.

8. Ocenić wpływ stężenia jonów wodorowych na kinetykę hydrolizy octanu etylu.

Tabela 3. Wyniki obliczeń szybkości chwilowych v dla reakcji hydrolizy octanu etylu katalizowanej kwasem solnym

Czas [s]	HCl ($c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$)		HCl ($c = 1,5 \text{ mol dm}^{-3}$)	
	x [mol dm^{-3}]	v [$\text{mol dm}^{-3}\text{s}^{-1}$]	x [mol dm^{-3}]	v [$\text{mol dm}^{-3}\text{s}^{-1}$]
$t_0 = 0$				
t_1				
.				
t_6				