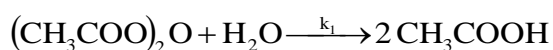


5. b) KONDUKTOMETRICKÉ STANOVENÍ RYCHLOSTNÍ KONSTANTY HYDRATACE ACETANHYDRIDU

Hydratace acetanhydridu probíhá podle rovnice



(Chyba! V dokumentu není žádný text v zadaném stylu..1).

Protože koncentrace vody, která je zde ve značném nadbytku, se prakticky nemění, je možno tuto reakci interpretovat jako reakci 1. řádu. Tato reakce je příkladem reakce pseudoprvního řádu. K měření změny koncentrace acetanhydridu během reakce se používá vodivostního měření. Tento způsob měření má tu výhodu, že umožňuje nepřetržité sledování průběhu reakce bez odebrání vzorků. Vodivost roztoku se během průběhu reakce zvětšuje, protože vzniká částečně disociovaná kyselina octová. Vzhledem k tomu, že teoreticky je vodivost součtem příspěvků všech složek, ale jen dvě jsou proměnlivé (reaktant a produkt – koncentrace a vodivost vody zůstává konstantní) a jsou navíc vzájemně vázány bilanční rovnicí, platí po celou dobu reakce:

$$c_A = \text{konst} \cdot (\kappa - \kappa_\infty)$$

(Chyba! V dokumentu není žádný text v zadaném stylu..2)

a samozřejmě také

$$a = \text{konst} \cdot (\kappa_0 - \kappa_\infty)$$

(Chyba! V dokumentu není žádný text v zadaném stylu..3),

kde κ_{∞} je konduktivita reakční směsi na konci reakce, κ_0 je její konduktivita na počátku reakce, a κ je okamžitá konduktivita reakční směsi v čase t . Okamžitou konduktivitu lze vyjádřit jako funkci času:

$$\kappa = (\kappa_0 - \kappa_{\infty}) \cdot \exp[k_1 t] + \kappa_{\infty}$$

resp. k_1 vyjádřit

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{\kappa_0 - \kappa_{\infty}}{\kappa - \kappa_{\infty}}$$

(Chyba! V dokumentu není žádný text v zadaném stylu..4),

(Chyba! V dokumentu není žádný text v zadaném stylu..5).

Úkol: Stanovte konduktometricky rychlostní konstantu hydratace acetanhydridu při 20 °C.

Experimentální vybavení: Konduktometr, termostat, vodivostní cela, stopky, acetanhydrid, odměrná baňka o objemu 50 cm³, dělená pipeta 10 cm³, kádinky.

Pracovní postup: Reakce bude probíhat v termostatu nastaveném na 20 °C, v němž současně vytemperujeme potřebné množství acetanhydridu a dest. vody. Do odměrné baňky po vytemperování napipetujeme 6 cm³ acetanhydridu a doplníme po značku destilovanou vodou. Rychle důkladně zamícháme a obsah nalejeme do kádinky, kterou máme uchycenu v termostatu. Při smíchání obou reaktantů současně zapneme stopky. Do kádinky ponoříme vodivostní celu (celý otvor musí být ponořen) a ihned změříme konduktivitu. Konduktivitu dále odečítáme (bez toho, že bychom vodivostní celu z roztoku vyndávali) nejprve 10× v intervalech po 10 až 20 s, pak zhruba 5× po 1 minutě, potom 5× po 2 minutách, 3× po 5 minutách a 3× po 20 minutách. Reakci lze považovat za prakticky ukončenou, když se během 15 minut nemění o více než 0,01 mS·cm⁻¹ (tato konduktivita se pak rovná hodnotě κ_{∞}). Během měření je vhodné občasným nadzvednutím vodivostní cely reakční směs v kádince promíchat.

Pozor odměrná baňka musí být suchá, pokud je v ní zbytek vody, ihned po nalití acetanhydridu se reakce rozběhne.

Vyhodnocení: Hodnoty času a konduktivity zapíšeme do tabulky a sestojíme graf závislosti $\kappa = f(t)$. Máme-li k dispozici PC a vhodný software, provedeme nelineární regresi κ (vysvětlovaná proměnná) proti t (vysvětlující proměnná), podle rovnice (Chyba! V dokumentu není žádný text v zadaném stylu..3), jejíž platnost předpokládáme. Neznámými parametry zde jsou rychlostní konstanta k_1 , konduktivita v čase 0 (při smíchání roztoku) κ_0 a za neznámou je vhodné považovat i konduktivitu na konci reakce κ_∞ . Výsledný bodový odhad parametru κ_∞ můžeme porovnat s experimentálně zjištěnou poslední konduktivitou.

Orientační hodnotu rychlostní konstanty lze získat i výpočtem průměrné rychlostní konstanty ze vztahu (Chyba! V dokumentu není žádný text v zadaném stylu..4), ze všech (s výjimkou prvního a posledního, příp. více „posledních“) bodů. Zde je však nutné za okamžik počátku reakce považovat čas změření první konduktivity, tuto konduktivitu brát jako κ_0 a příslušný čas $t = 0$. Časy všech ostatních bodů je nutné korigovat vzhledem k tomuto času. Za konduktivitu κ_∞ je nutno dosadit poslední experimentálně zjištěnou hodnotu.