



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND
Virumaa kolledž

**Metoodilise juhendi koostamine kineetiliste
parameetrite määramiseks estrite happelise hüdrolüüsi
käigus**

**Compilation of a methodological guide for the determination of
kinetic parameters in the acid hydrolysis of esters**

KEEMIASTEHNOLÓGIA ÕPPEKAVA LÕPUTÖÖ

Üliõpilane: Pavel Deniskin

Üliõpilaskood: 193107EDKR

Juhendaja: Moonika Ferschel,
keemiainsener

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

"30" mai 2023a

Autor:

/ allkiri /

Töö vastab rakenduskõrgharidusõppe lõputööle esitatud nõuetele

"30" mai 2023a

Juhendaja:

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

"30" mai 2023a

Kaitsmiskomisjoni esimees

/ nimi ja allkiri /

LIHTLITSENTS LÕPUTÖÖ ÜLDSUSELE KÄTTESAADAVAKS TEGEMISEKS JA REPRODUTSEERIMISEKS

Mina Pavel Deniskin (sünnikuupäev:11.06.2000)

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Metoodilise juhendi koostamine kineetiliste parameetrite määramiseks estrite happelise hüdroolüüsi käigus, mille juhendaja on Moonika Ferschel,

1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja elektroonilise avaldamise eesmärgil, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta kolmandate isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ja teistest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

TalTech Inseneriteaduskond Virumaa kolledž

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Pavel Deniskin, 193107EDKR

Õppekava, peeriala: EDKR 16/17 Keemiatehnoloogia

Juhendaja(d): Keemiainsener, Moonika Ferschel, moonika.ferschel@taltech.ee

Lõputöö teema:

(eesti keeles) Metoodilise juhendi koostamine kineetiliste parameetrite määramiseks estrite happelise hüdrolyüsi käigus

(inglise keeles) Compilation of a methodological guide for the determination of kinetic parameters in the acid hydrolysis of esters

Lõputöö põhieesmärgid:

Laboratoorse töö metoodilise juhendi koostamine õppeaines "Füüsikaline keemia" teemal "Keemiline kineetika"

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	PHYWE seadme ja selle kasutusjuhendiga tutvumine	10.01.2022
2.	Katsete läbiviimine ja tulemuste analüüsimine	03.03.2023
3.	Teoreetilise materjali otsimine ja sellega tutvumine	30.03.2023
4.	Metoodilise juhendi koostamine	25.04.2023
5.	Lõputöö vormistamine	07.05.2023

Töö keel: eesti keel **Lõputöö esitamise tähtaeg:** "15" mai 2023a

Üliõpilane: Pavel Deniskin "30" mai 2023a
/allkiri/

Juhendaja: Moonika Ferschel "30" mai 2023a
/allkiri/

Programmijuht: Antonina Zguro "30" mai 2023a
/allkiri/

SISUKORD

EESSÕNA	6
SISSEJUHATUS	7
1. LABORIPRAKTIKUM INSENERIERIALA ÜLIÕPILASTE ÕPETAMISEKS.....	8
1.1 Laboripraktikumi mõiste ja olemus	8
1.2 Nõuded laboritööde läbiviimise meetodiliste juhendite koostamisele	9
2. KEEMILINE KINEETIKA KUI FÜÜSIKALISE KEEMIA HARU	12
2.1 Keemilise kineetika koht füüsikalise keemia kursuses.....	12
2.2 Keemilise kineetika põhimõisted.....	13
2.2.1 Keemilise reaktsiooni kiirus	13
2.2.2 Keemilise reaktsiooni kineetiline võrrand	13
2.2.3 Reaktsiooni järk ja selle määramise meetodid.....	14
2.2.4 Arrheniuse võrrand.....	21
2.2.5 Reaktsiooni kiiruskonstant.....	22
2.2.6 Aktivatsioonienergia	22
2.3 Katsemeetodid aktivatsioonienergia määramiseks	23
2.4 Liiteerite happelise hüdroolüüsi alused.....	25
2.4.1 Liiteerite hüdroolüüsi kineetika happelises keskkonnas	25
3. EKSPERIMENTAALNE OSA.....	27
3.1 Hüdroolüüsireaktsiooni kineetika uurimise laboriseade	27
3.2 Automaatpipeti kalibreerimine referentmeetodi abil	30
3.3 Kaste läbiviimise järjekord.....	33
3.4 Katse tulemuste töötlemine	35
3.5 Vea arvutamine ja tulemuste kokkulangevus	40
JÄRELDUS	44
KOKKUVÕTE	45
SUMMARY.....	46
KASUTATUD KIRJANDUS	47
LISAD	51

EESSÕNA

Lõputöö teema „Metoodilise juhendi koostamine kineetiliste parameetrite määramiseks estrite happelise hüdrolyüüsi käigus“ valiku eest soovib autor tänada TalTech Virumaa kolledži lektorit ja programmijuhti Antonina Zgurod.

Lõputöö autor koostas ja viis praktilise töö läbi TalTech Virumaa kolledži õppelaboratoriumis.

Autor soovib avaldada tänusõnad lõputöö juhendajale Moonika Ferschelile osutatud nõu ja abi eest.

Võtmesõnad: metoodiline juhend, keemilise reaktsiooni kiirus, reaktsiooni kiiruskonstant, aktivatsioonienergia, Arrheniuse võrrand, diplomitöö.

SISSEJUHATUS

Käesoleva lõputöö teema on seotud füüsikalise keemia ainega, õigemini selle keemilise kineetika osaga. See on füüsikalise keemia haru, mis uurib keemiliste reaktsioonide seaduspärasusi ajas, nende seaduspärasuste sõltuvust välistest tingimustest ja keemiliste muundumiste mehhanisme. [1]

Reaktsiooni kiiruse uurimisel ja määramisel on tähtis reaktsiooni järk. Tuntakse nullindat, esimest, teist ja kolmandat järku reaktsioone, mis erinevad üksteisest kineetilises võrrandis olevate ainete kontsentratsioonide astendajate summa poolest. Töös määratakse pseudo-esimest järku kiiruskonstante etüülatsetaadi happelise hüdroolüüsi käigus veeliias keskkonnas, edasise aktivatsioonienergia arvutamiseks.

Antud lõputöö teema aktuaalsus seisneb Virumaa Kolledži uues seadme juurutamises õppeprotsessi meetodikajuhendi koostamise teel. Selleks on tarvis: tutvuda seadmega; viia läbi rida katseid; töödelda tulemusi; teha arvutusi; analüüsida tulemuste usaldusväärsust ja koostada saadud andmete põhjal tööjuhend.

Töö eesmärk on panna suuremat rõhku paralleelkatsete teostamisele, vähendades katsete vahelist viga ning suurendada sellega andmete usaldusväärtust. Kohandades katsetingimusi saada maksimaalselt täpne tulemus, mis oleks hüdroolüüsireaktsioonide aktivatsioonienergia lubatud piirides. Lisaks meetodilisele juhendile, leida etüülatsetaadi happelise hüdroolüüsi aktivatsioonienergia etalonväärtus, mida oleks võimalik kasutada, kui teatmiku väärtust antud õppeseadme jaoks.

Lõputöö koosneb kolmest osast. Esimeses osas käsitletakse meetodikajuhendi nõudeid ja struktuuri. Teises osas käsitletakse teoreetilist materjali, kus esitatakse ülevaade erinevatest mõistetest nagu: reaktsioonikiirus, reaktsiooni kiiruskonstant ja aktivatsioonienergia. Kolmandas osas käsitletakse praktilist osa, kirjeldatakse seadmeid, tuuakse välja automaatpipeti kalibreerimise põhitõed, samuti katse läbiviimise protsessi, näidatakse katsete tulemuste töötlemist ja tehakse järeldus praktilise osa kohta. Saadud tulemuste põhjal koostatakse laboratoorne meetodikajuhend.

1. LABORIPRAKTIKUM INSENERIERIALA ÜLIÕPILASTE ÕPETAMISEKS

1.1 Laboripraktikumi mõiste ja olemus

Inseeneride ettevalmistussüsteemis asub laboripraktikum tähtsal kohal; see on paljude õppeainete lahutamatuks osaks.

Sõnade labor, laboratoorne tähendus tuleneb ladinakeelsest sõnast *labor* - töö, töötamine; *laboro* - töötama, üritama, raskusi ületama. Sõna praktika on laenatud kreeka keelest; *praktikos* tähendab tegusat, viidates seda tüüpi õpingutele, mis nõuavad üliõpilastelt tegevust. [2]

Laboripraktikum on õpingute liik, mille eesmärgiks on õpitavate ainete põhisätete praktiline omandamine. Need viiakse läbi spetsialiseeritud õppelaborites. Need tunnid võimaldavad üliõpilastel kinnistada teoreetilisi teadmisi konkreetses valdkonnas ja arendada oskusi reaalse seadmete ja aparaatidega töötamiseks.

Tegelikult, laboripraktikumi käigus puutuvad õpilased esimest korda kokku iseseisva praktilise tegevusega konkreetses valdkonnas. Laboratoorsed tunnid ühendavad teoreetilise uurimistöö ja praktilise töö elemente. Laboratoorseid töid tehes omandavad üliõpilased õppematerjali paremini, kuna paljud abstraktsena tundunud definitsioonid ja valemid muutuvad täiesti konkreetseteks, tekib kokkupuute teooria ja praktika vahel. [3]

Töö laboris arendab katse planeerimise, aparatuuri valiku oskusi, tulemuste analüüsivõimet, iseseisvust ja algatusvõimet.

Laboripraktikumi põhiülesanded:

- 1) Teoreetiliste teadmiste kinnistamine praktikas. See ülesanne on üks olulisemaid. Eksperiment võimaldab näha konkreetse protsessi avaldumist reaalses tehnilises seadmes.
- 2) Reaalse seadmega iseseisva töö oskuste omandamine. Reaalsel seadmel töötades õpib üliõpilane iseseisvalt sooritama kõiki praktilisi toiminguid algusest lõpuni. Seejärel ei pea ettevõtte noori spetsialiste ümber koolitama, nad saavad kohe asuda oma tööülesandeid täitma.
- 3) Millest katset alustada? Milliseid parameetreid muuta ja millistes piirides? Milliseid väljundinäitajaid kontrollida? Neid küsimusi peab üliõpilane iseseisvalt praktilise tegevuse käigus lahendama.
- 4) Seadmete valik katse läbiviimise jaoks. Katse edukus sõltub paljudel juhtudel õigesti valitud katseseadmest.

- 5) Katse tulemuste töötlemine ja analüüs. Üliõpilased peavad õppima kaasaegseid matemaatilisi meetodeid katsetulemuste statistiliseks töötlemiseks. [4]

Laboripraktikum võimaldab kasutada probleempõhist lähenemist, mis hõlmab probleemsituatsiooni loomist, probleemi analüüsimist, selle lahendamisele suunatud tegevust ja teadmiste omandamist.

Seega on laboritunnid tõhusaks õppemeetodiks, kuna annavad üliõpilastel võimalust oma teadmisi praktikas rakendada ja näha oma töö tulemust. Töö edenemise visuaalne hindamine lubab uuritavat materjali kindlalt omandada ja meelde jätta. [3]

1.2 Nõuded laboritööde läbiviimise metoodiliste juhendite koostamisele

Laboritööde metoodiliste juhendite kvaliteedist sõltub üliõpilase laboriuuringute tulemuslikkus. [1] Metoodiliste juhendite koostaja peab arvestama asjaoluga, et üliõpilane alustab antud uuringute läbiviimist esimest korda ja tal puuduvad sageli teoreetilised teadmised konkreetse rakendusvaldkonnas, puuduvad oskused konkreetse laboriseadmega töötamiseks, et üliõpilane kardab midagi rikkuda või laboriseadme rivist välja viia. [5]

Praktikumi eesmärgiks ei ole ainult teatud miinimumi teemakohaste tööde tegemine, vaid ka nende materjalil katse läbiviimise tehnika ja selle tulemuste töötlemise omandamine. Laboritööde sooritamise käigus peab üliõpilane õppima:

1. katse asjatundlikult läbi viima, st valima optimaalse mõõtmismetoodika, kontrollima katsetingimusi, kasutama seadmeid õigesti;
2. hindama läbiviidavate mõõtmiste täpsust ja korreleerima sellega järgnevate arvutuste täpsust;
3. ratsionaalselt (st ammendavalt, sisuliselt) fikseerima mõõtmistulemused vastava töö protokollis;
4. vormistama tehtud katse kohta selge, täpse ja sisuliselt ammendava aruande, mis vastab kehtestatud nõuetele. [6]

Tuleb meeles pidada, et katse aruandlusmaterjalide koostamine on laboritöö oluline osa. Aruande korrektse koostamise oskus on katsetaja vajalik omadus. [6]

Seega peaks juba laboripraktikumi ehitus kaasa aitama antud õppeaine loogiliste seoste loomisele teiste akadeemiliste distsipliinidega (ainetega), et õppijad omandaksid seda tervikliku süsteemina kogu antud teadust kajastava struktuuriga. [7]

Loomulikult töötatakse iga konkreetse distsipliini laboritöö jaoks välja erilised metoodilised soovitused laboriuuringute läbiviimiseks, kuna iga töö erined oma spetsiifika poolest. [5] Kuid olenemata distsipliinist, mille jaoks laboritööd välja töötatakse, tuleb järgida üldisi soovitusi, mis taanduvad järgmistele. Laboritöö metoodilised juhendid peavad sisaldama:

- 1) tiitellehte, millel on märgitud laboritöö nimetus;
- 2) laboratoorsete uuringute eesmärki;
- 3) lühikest teoreetilist teavet;
- 4) laboriseadme kirjeldust;
- 5) töö läbiviimise metoodikat (järjekorda);
- 6) aruande sisu;
- 7) kontrollküsimusi;
- 8) soovitatava kirjanduse loetelu.

Tulenevalt asjaolust, et laboritöö on uurimusliku iseloomuga, peaks töö pealkiri algama sõnadega "Protsesside (algoritmide, meetodite, parameetrite, omaduste) uurimine ..." ja seejärel täpsustatakse protsessi nimetus, meetod, süsteem, seade. [5]

Laboritöö eesmärgid. Selles alapeatükis määratakse, mida konkreetselt on vaja uurida ja milliseid oskusi peab üliõpilane katsetööde tegemisel omandama. [5]

Peatükis "Lühike teoreetiline teave" on toodud peamised teoreetilised sätted uuringuala kohta, arvutuslikud suhted, mida kasutatakse laboritööde ettevalmistamisel ja sooritamisel, samuti skeemid ja meetodid protsesside ning selles töös kasutatud seadmete parameetrite ja omaduste eksperimentaalseks mõõtmiseks. Samas ei ole lubatud põhjendamatult dubleerida antud eriala loengukonspektis või õpikutes sisalduvat õppematerjali, mis on piisavas koguses olemas ülikooli raamatukogus. Metoodilistes juhendites kasutatavad mõisted ja terminid peavad olema ühesugused antud eriala kõikide distsipliinide jaoks ning vastama standarditele ja rahvusvahelistele soovitudele. [5]

Peatükis "Laboriseadme kirjeldus" on toodud laboriseadme skeem, selle tehnilised parameetrid, kontrollpunktide otstarve ja asukoht stendil ning vastavad punktid seadme skeemil, mõõteaparatuuri ühendusskeem jne. [5]

Peatükis "Töö läbiviimise metoodika" määratakse eksperimentaaluuringu objekt (süsteem, protsess(id), algoritm, seadmed) ning loetletakse käesolevas töös uurimisele kuuluvad parameetrid ja omadused. Uurimismetoodika valiku või väljatöötamise võib jätta üliõpilasele. Keeruliste süsteemide ja protsesside uurimise puhul on selles osas mõistlik esitada konkreetse aparatuuri mõõtmiste teostamise metoodika ja kord. [5]

Eksperimentaalsete uuringute tulemused esitatakse graafikute, tabelite, ostsillogrammide jms kujul. [5]

Laboratoorsete tööde aruanne koostatakse A4 lehtedel käsikirjalisel või elektroonilisel kujul. Aruanne peab sisaldama:

- tiitellehte, millel on märgitud töö pealkiri;

- uuringute eesmärki ja ülesandeid;
- uuringute metoodikat;
- laboriseadme skeemi;
- eksperimentaalsete uuringute tulemusi;
- katseandmete töötlemist ja analüüsi;
- töö järeldotsi; kasutatud kirjanduse loetelu. [5]

Metoodilistes juhendites sisalduvad kontrollküsimused peavad olema seotud uuritava objekti või protsessi aluseks olevate teoreetiliste põhimõtetega, katse läbiviimise metoodikaga ja saadud tulemuste tõlgendamisega. Küsimused peavad olema arendava iseloomuga ja stimuleerima üliõpilase mõtlemistegevust. Reeglina peaksid need algama sõnadega "Miks; milleks; mis eesmärgil; kuidas erineb; tehke võrdlust" jne. Küsimuste arv peaks olema selline, et need hõlmaksid kogu teoreetilise osa, kuhu uuritav objekt või protsess kuulub, puudutaksid uuritava objekti või protsessi tunnuseid ja meetodeid nende parameetrite mõõtmiseks. [5]

Soovitatava kirjanduse loetelu peab sisaldama viimase viie aasta jooksul ilmunud allikaid, mis on olemas ülikooli õpperaamatukogus või kättesaadavad Internetis. Ei ole lubatud viidata aegunud ja haruldasele kirjandusele, samuti teiste autorite väiketiraažväljaannetes ilmunud artiklitele. [5]

Laboratoorse töö läbiviimine lõpetatakse iga üliõpilase poolt individuaalselt aruannet kaitsstes õppejõuga vestluse käigus, mis võimaldab hinnata õppematerjali omastatavuse taset. [8]

2. Keemiline kineetika kui füüsikalise keemia haru

2.1 Keemilise kineetika koht füüsikalise keemia kursuses

Füüsikaline keemia on üldtehniline õppeaine, mis uurib füüsikaliste ja keemiliste nähtuste vahelisi seoseid. Selle aine eesmärk on teoreetiliste ja praktiliste füüsikalise-keemiliste põhiseaduste omandamine, mille tundmine on vajalik üliõpilastel erialaste teadmiste saamiseks ning teaduslike ja rakenduslike küsimuste iseseisvaks lahendamiseks. [9]

Vastavalt Tallinna Tehnikaülikooli õppekavale "Keemiatehnoloogia" õpitakse IV semestril õppeainet „Füüsikaline keemia“ 9 EAP mahus. Füüsikalise keemia õppimiseks on vajalikud algteadmised anorgaanilisest ja orgaanilisest keemiast, samuti füüsikast ja matemaatikast. Füüsikaline keemia võimaldab süveneda keemiliste protsesside olemusse, käsitlemata konkreetseid reaktsioone, vaid uurides ja mõistes keemiliste reaktsioonide põhjuseid.

Õppekava kohaselt veedavad üliõpilased semestri jooksul 32 tundi laboris. Sellele ajale lisandub laboritöödeks ettevalmistusaeg, katsetulemuste töötlemise ja analüüsimise ning aruande koostamise aeg, keskmiselt 3 tundi nädalas.

Keemiline kineetika ehk keemiliste reaktsioonide kineetika (kreeka keelest κίνησις – liikumine) on füüsikalise keemia haru, mis uurib keemiliste reaktsioonide seaduspärasusi ajas, nende seaduspärasuste sõltuvust välistest tingimustest ja keemiliste muundumiste mehhanisme. [1] Vastavalt sellele võib keemilise kineetika teooria tinglikult jagada kaheks osaks. Formaalne kineetika loob matemaatilised avaldised, mis kirjeldavad protsessi kiirust või reaktsioonis osalejate kontsentratsiooni aja funktsioonina, käsitlemata protsessi üksikasjalikku mehhanismi. Teine keemilise kineetika osa käsitleb keemiliste muundumiste üksikasjalikku mehhanismi, mis on enamasti paljude elementaarsete protsesside kogum.

Keemilise kineetika aluste omandamine eeldab üliõpilaselt baastadmisi kõrgmatemaatika (diferentseerimine, integreerimine), anorgaanilise, analüütilise ja orgaanilise keemia, üldfüüsika valdkonnast ning baaskogemust eksperimentaasete tööde läbiviimiseks.

Keemilise kineetika osas käsitletakse homogeensete reaktsioonide kineetika teoreetilisi küsimusi. Heterogeensete reaktsioonide kineetikat käsitletakse heterogeense katalüüsi küsimuste kontekstis. Õppeprotsess sisaldab loenguid, harjutusi (probleemide lahendamine) ja laboratoorseid töid, aga ka õpilaste iseseisvat tööd.

Keemilise kineetika kursusel on palju matemaatilisi arvutusi ja valemeid, mistõttu mõnikord jääb osa teoreetilisest materjalist õpilastele piisavalt omandamata.

Keemilise kineetika laboratoorsed tööd võimaldavad üliõpilasel arendada nii eksperimendi planeerimist ja läbiviimist, saadud tulemuste tõlgendamise oskust kui ka teoreetiliste küsimuste paremat mõistmist.

2.2 Keemilise kineetika põhimõisted

Keemilise kineetika põhimõisted on keemilise reaktsiooni kiirus, kineetilise reaktsiooni võrrand, reaktsiooni järjekord, aktivatsioonienergia, reaktsiooni kiiruskonstant.

2.2.1 Keemilise reaktsiooni kiirus

Keemilise reaktsiooni kulgemise ajas kõige olulisem kvantitatiivne tunnus on reaktsiooni kiirus. Reaktsioonikiiruse mõiste kirjeldab aine kogust, mis reageerib või tekib reaktsiooni käigus ajaühikus. [10]

Keemilise reaktsiooni kineetilist käitumist uuritakse peamiselt selle abil, kuidas mõjutavad reaktsioonikiirust teatud välistegurid, näiteks reageerivate ainete kontsentratsioonid, temperatuur, rõhk.

Sõltuvalt kineetilise võrrandi tüübist, mis seob reaktsioonikiiruse reageerivate ainete kontsentratsiooniga, eristatakse null, esimest, teist ja kolmandat järku reaktsioone. [11]

Kui reaktsiooni kiirus ei sõltu reageerivate ainete kontsentratsioonist, siis on tegemist null järku reaktsiooniga. Kui reaktsioonikiirus sõltub esimeses astmes aine kontsentratsioonist, siis on tegemist esimest järku reaktsiooniga; kui teises astmes, siis see on teist järku reaktsioon jne. [11]

Reageeriva aine kontsentratsiooni astme näitajat reaktsiooni kineetilises võrrandis nimetatakse antud aine reaktsiooni järguks. [11]

Keemilise reaktsiooni kiirust mõjutavad neli peamist tegurit:

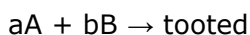
1. Reagendi kontsentratsioon. Ühe või mitme reagendi kontsentratsiooni suurendamine suurendab reaktsiooni kiirust. Selle põhjuseks on see, et reagendi suurem kontsentratsioon toob kaasa rohkem antud reagendi kokkupõrkeid kindla aja jooksul.
2. Reagentide füüsikaline olek ja pindala. Kui reagendi molekulid esinevad erinevates faasides, nagu heterogeenses segus, piirab reaktsiooni kiirust kokkupuutes olevate faaside pindala.
3. Töötemperatuur. Temperatuuri tõustes reaktsioonikiirus tavaliselt suureneb. Reaktsiooni kiiruse vähenemine koos temperatuuri tõusuga on alati keeruka reaktsiooni lõpptulemus.
4. Katalüsaatori olemasolu. Katalüsaator on aine, mis kiirendab reaktsiooni ning väljub reaktsiooni lõpus esialgsel kujul. Katalüsaatorid pakuvad alternatiivset reaktsiooniviisi produkti saamiseks.
5. Segamine, kui reaktsioon toimub tahke aine ja vedeliku või gaasi vahel, võib segamine seda kiirendada.

2.2.2 Keemilise reaktsiooni kineetiline võrrand

Kineetiline võrrand on võrrand, mis kirjeldab keemilise reaktsiooni kiiruse sõltuvust reaktsiooniseгу komponentide kontsentratsioonidest. Konkreetsete keemiliste reaktsioonide kineetika uurimine algab reeglina eksperimentaalselt määratavate sõltuvuste

konstrueerimisest, mida nimetatakse kineetilisteks kõverateks. Seejärel algab nende andmete analüüs ja reaktsiooni kulgemise mehhanismi uurimine. Kuid see nõuab pikki ja keerulisi uuringuid, seetõttu saab pärast kineetiliste kõverate saamist neid andmeid töödelda, et saada enamiku praktiliste eesmärkide jaoks piisavad kineetilised võrrandid.

Antud keemilise kineetika uurimise etapis on keemilise kineetika põhiseaduseks Norra teadlaste Cato Maximilian Guldbergi ja Peter Waage poolt sõnastatud massitoime seadus. See seadus ütleb, et keemilise reaktsiooni kiirus on võrdeline reageerivate ainete praeguste kontsentratsioonide korrutisega. Niiviisi kirjeldatakse reaktsiooni



reaktsioonikiirust järgmise võrrandiga:

$$v = k \cdot c_A^m \cdot c_B^n \quad (2.1)$$

Seda suhet nimetatakse kineetiliseks võrrandiks ja see on massitoime seaduse matemaatiline väljendus.

Esimene samm reaktsioonimehhanismi määramisel on reaktsiooni kineetilise võrrandi määramine, st kiiruskonstandi k ning m ja n astme näitajad.

Astmete näitajate m ja n summat kineetilises võrrandis nimetatakse reaktsiooni järguks.

Reaktsiooni järk on formaalne suurus. Matemaatiliselt on see „sobitusparameeter“, mis võimaldab kineetiliste kõverate kirjeldamist vastuvõetava täpsusega Guldbergi ja Waage'i seaduse abil. Seetõttu viidatakse antud sõnastuses reaktsioonikiiruse ja praeguse kontsentratsiooni proportsionaalsusele, täpsustamata selle proportsionaalsuse olemust. [1]

Juhul, kui seadus viitab keemilise reaktsiooni elementaarsetele aktile, on väärtused m ja n stöhiomeetrilised koefitsiendid. Muudel juhtudel, kui keemilise reaktsiooni mehhanism pole teada, on see Guldbergi ja Waage'i seaduse vorm lihtsalt empiiriline vorm kineetiliste andmete esitamiseks ning väärtused m ja n võivad olla mis tahes väärtusega – täisarv, murdarv, positiivne ning isegi null ja negatiivne.

2.2.3 Reaktsiooni järk ja selle määramise meetodid

Ühes etapis toimuvate elementaarreaktsioonide puhul kasutatakse molekulaarsuse mõistet. Reaktsiooni molekulaarsuse all mõistetakse molekulide arvu, mis tegutsevad vastastikku samaaegselt, viies läbi elementaarse keemilise muundamise. Molekulaarsuse järgi jaotatakse elementaarsed keemilised reaktsioonid monomolekulaarseteks ($A \rightarrow$ produktid) ja bimolekulaarseteks ($A + B \rightarrow$ produktid); trimolekulaarsed reaktsioonid on äärmiselt haruldased.

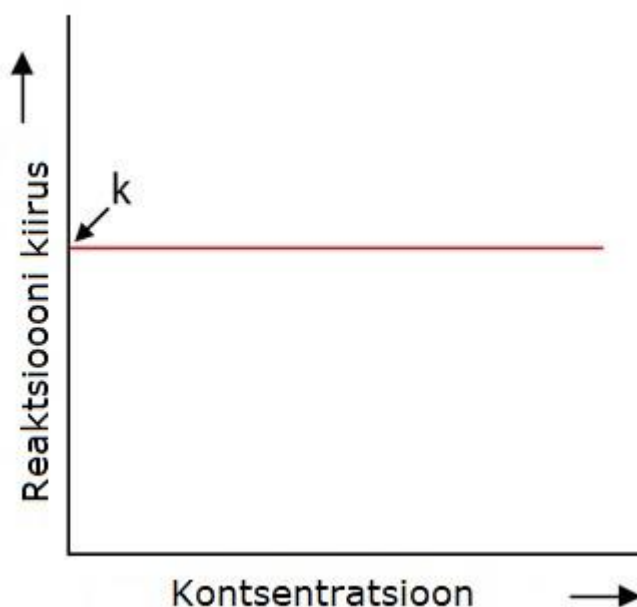
Kui reaktsioon kulgeb järjestikku läbi mitme homogeense või heterogeense elementaarse etapi, määrab terve protsessi kogukiiruse selle kõige aeglasem etapp ja molekulaarsus asendatakse reaktsiooni järguga – reageerivate ainete kontsentratsiooni formaalse näitajaga.

Reaktsiooni järk on arv, mis on võrdne kineetilises võrrandis olevate reagentide kontsentratsioonide näitajate summaga. Keemilises kineetikas on tavaks klassifitseerida reaktsioone üldise reaktsiooni järgu alusel. Reaktsiooni järgu väärtused võivad olla vahemikus 0 kuni 3, sealhulgas murdarvud ja negatiivsed väärtused. [12] Reaktsiooni järk leitakse eksperimentaalselt saadud kineetiliste võrrandite põhjal.

Null järku reaktsioonid on sellised reaktsioonid, mille kiirus on ajas konstantne ega sõltu reagenti kontsentratsioonist. Enamik neist on heterogeensed reaktsioonid, mis toimuvad faaside eraldumise pinnal. Null järku reaktsioonide kineetiline võrrand on järgmine:

$$V = k_0 \quad (2.2)$$

Näiteks ammoniaagi lagunemise reaktsioon $\text{H}_{2\text{ks}}$ ja $\text{N}_{2\text{ks}}$ volframi pinnal on null järku reaktsioon, st selle kiirus kogu protsessi vältel ei sõltu NH_3 kontsentratsioonist. [12]



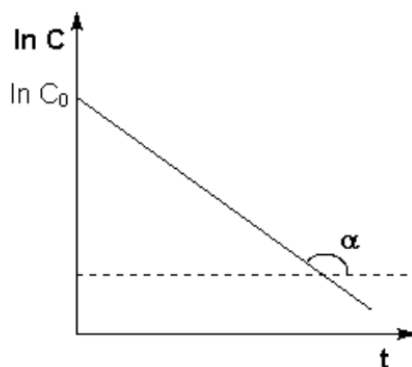
Joonis 2.1 Kontsentratsiooni ja aja sõltuvuse graafik null järku reaktsiooni korral [13]

Esimest järku reaktsioone iseloomustab järgmine kineetiline võrrand:

$$V = k_1 C_A \quad (2.3)$$

Esimest järku reaktsiooni kontsentratsiooni logaritmi sõltub lineaarselt ajast (joonis 2.1.):

$$\ln C = \ln C_0 - k_1 t$$



Joonis 2.2 Kontsentratsiooni logaritmi ja aja sõltuvus esimest järku reaktsiooni korral [14]

Kiiruskonstant on arvuliselt võrdne sirgjoone kaldenurga tangensiga ajatelje suhtes:

$$k_1 = -tg\alpha \quad (2.4)$$

Teist järku reaktsioone iseloomustab järgmine kineetiline võrrand:

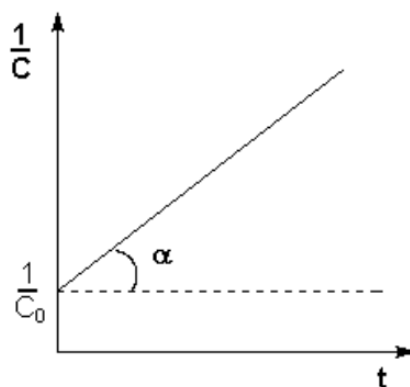
$$V = k_2 C_A^2 \quad (2.5)$$

või

$$V = k_2 C_A C_B \quad (2.6)$$

Neid reaktsioone iseloomustab pöördkontsentratsiooni lineaarne sõltuvus ajast (joonis 2.2):

$$\frac{1}{C} = k_2 t + \frac{1}{C_0} \quad (2.7)$$



Joonis 2.3 Pöördkontsentratsiooni ja aja sõltuvus teist järku reaktsiooni korral [14]

Kiiruskonstant on võrdne sirgjoone kaldenurga tangensiga ajatelje suhtes:

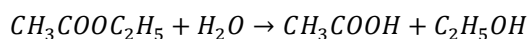
$$k_2 = tg\alpha \quad (2.8)$$

Pseudojärku reaktsioonid. Pseudo tähendab võltsitud või vale. Pseudojärguks nimetatakse seda, kui reaktsiooni kineetiline käitumine vastab ühele järgule, kuid tegelikult kulgeb see teises järgus. Sageli esineb pseudo-esimest järku reaktsioone, mis tegelikult kulgevad teist

järku reaktsioonidena. Nendes reaktsioonides on ühe reagendi kontsentratsioon võrreldes teise kontsentratsiooniga väga kõrge ega muutu reaktsiooni käigus praktiliselt. Asendades selle kontsentratsiooni konstantse väärtusega kineetilises võrrandis, saame tegelikult esimest järku reaktsiooni kineetika. See teist järku reaktsioon käitub nagu esimest järku reaktsioon. Pseudo-esimest järku reaktsioon tekib siis, kui üks reagentidest on katalüsaator, mille kontsentratsioon ajas ei muutu, kuna see regenereeritakse sama kiiresti kui kulutatakse, või kui reaktsioon viiakse läbi keskkonnas, kus reagendi kontsentratsioon on püsiv (näiteks mingisuguse aine reaktsioon veega).

Teine kineetiline omadus on poolreaktsiooni periood – aeg, mille jooksul lähteaine kontsentratsioon väheneb kaks korda võrreldes algkontsentratsiooniga.

Vaatleme äädikhappe etüülestri (etüülatsetaadi) hüdrolyüsi reaktsiooni, mille kineetikat uuritakse füüsikalise keemia laboratoorse praktikumi käigus:



Kui see reaktsioon viiakse läbi etüülatsetaadi ja vee lähedaste kontsentratsioonide juures, on reaktsiooni üldine järk võrdne kahega ja kineetilise võrrandi kuju on järgmine:

$$V = k[CH_3COOC_2H_5][H_2O] \quad (2.9)$$

Sama reaktsiooni läbiviimisel ühe reagendi (vee või etüülatsetaadi) suure ülekülluse tingimustes jääb üleküllastunud aine kontsentratsioon praktiliselt muutumatuks ja seda võib lisada kiiruskonstandi hulka; kahe võimaliku juhtumi kineetilise võrrandi kuju on järgmine:

1) Vee üleküllus:

$$V = k'[CH_3COOC_2H_5] \quad (2.10)$$

$$k' = k[H_2O]$$

2) Etüülatsetaadi üleküllus:

$$V = k''[H_2O] \quad (2.11)$$

$$k'' = k[CH_3COOC_2H_5]$$

Nendel juhtudel on tegemist pseudo-esimest järku reaktsiooniga. [15]

Reaktsiooni järgu määramise meetodid

Praktikas algab keemiliste reaktsioonide kiiruse uurimine selle reaktsiooni järgu määramisega iga reageeriva aine jaoks ja (või) reaktsiooni kui terviku järgu määramisega. Reaktsiooni järgu määramise meetodid jagunevad integraal- ja diferentsiaalmeetoditeks.

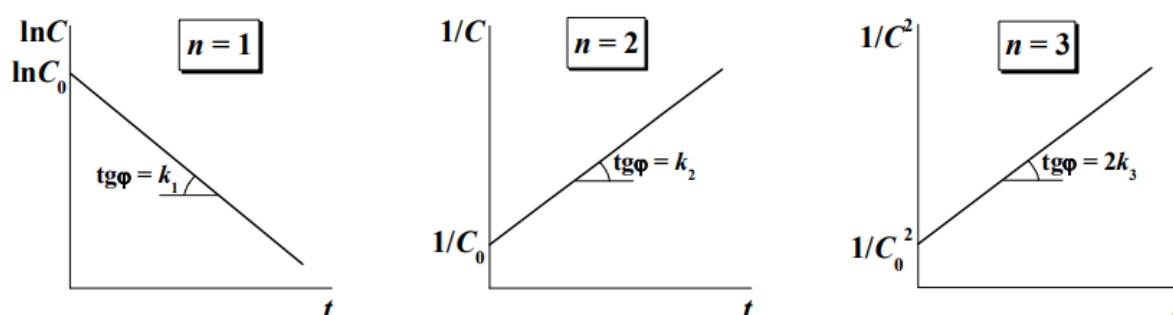
Integraalmeetodid põhinevad vastavat järku kineetiliste võrrandite integraalvormide kasutamisel. Nende hulka kuuluvad kineetilise võrrandi väljavalimise meetod ja poolreaktsiooni aja määramise meetod.

1) **Kineetilise võrrandi väljavalimise meetod** seisneb aine kontsentratsiooni ajast sõltuvuse uurimisel saadud eksperimentaalsete andmete asendamises erinevat järku kineetilistes võrrandites. Asendades tabelis 2.2 toodud võrrandites reagendi kontsentratsiooni väärtused erinevatel ajahetkedel, arvutatakse kiiruskonstandi väärtused. Reaktsiooni erijärk antud aine puhul on võrdne selle kineetilise võrrandi järguga, mille puhul kiiruskonstandi väärtus jääb ajas püsivaks. [14]

Tabel 2.1 Pöördumatute reaktsioonide kineetilised võrrandid [16]

Reaktsiooni järk	Kiiruse võrrandid	Integratsiooni tulemused	$\tau_{1/2}$
0	$-\frac{dC_A}{dt} = k_0$	$C_{A0} - C_A = k_0 t$	$\frac{C_{A0}}{2k_0}$
1	$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$	$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k_1 t$	$\frac{\ln 2}{k_1}$
2	$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2$	$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k_2 t$	$\frac{1}{C_{A0} k_2}$
3	$-\frac{dC_A}{dt} = k_3 C_A^3$	$\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A0}^2} = 2k_3 t$	$\frac{3}{2C_{A0}^2 k_3}$
α	$-\frac{dC_A}{dt} = k_\alpha C_A^\alpha$	$\frac{1}{C_A^{\alpha-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{\alpha-1}} = (\alpha-1)k_\alpha t$	$\frac{2^{\alpha-1} - 1}{k_\alpha (\alpha-1) C_{A0}^{\alpha-1}}$

Lisaks algebraalsele tõlgendusele on sellel meetodil ka graafiline lahendus. See seisneb eksperimentaalse sõltuvuse konstrueerimises $C = f(\tau)$ teatud koordinaatsüsteemis, mille lineaarsuse olemasolu kinnitab reaktsiooni järku õige valik.

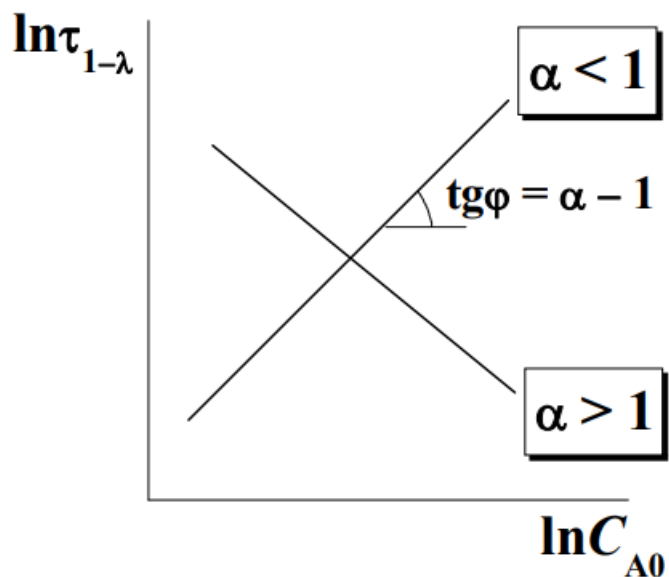


Joonis 2.4 Lineaarkoordinaadid täisarvuliste järkude reaktsioonide jaoks [16]

Seda meetodit saab kasutada ainult täisarvuliste reaktsioonide järkude määramiseks.

2) **Poolreaktsiooni aja määramise meetod** (Ostwald-Noyesi meetod). See põhineb lähteaine algkontsentratsiooni ja selle teatud osa produktiks muutumise aja vahelise seose

uurimisel. Selle meetodi erijuhtum on reaktsiooni järgu määramine poolreaktsiooni aja sõltuvuse järgi $\tau_{1/2}$ lähteaine algkontsentratsioonist C_0 . Seda meetodit on võimalik tõlgendada nii graafiliselt kui ka algebraliselt. Esimesel juhul koostatakse $\ln\tau_{1/2}$ sõltuvusgraafik $\ln C_0$ -st. Analüüsitava sirgjoone kaldenurga tangens on võrdne $1 - n$



Joonis 2.5 Reaktsiooni järgu graafiline määramine [16]

Teisel juhul on reaktsiooni järgu arvutamiseks vaja eksperimentaalseid andmeid vähemalt kahe mõõdetud poolreaktsiooni aja väärtuse kohta kahel erineval algkontsentratsioonil. Reaktsiooni järku n arvutamiseks kasutatakse valemit:

$$n = \frac{\ln\left(\frac{\tau_{1/2(1)}}{\tau_{1/2(2)}}\right)}{\ln\left(\frac{C_{0(2)}}{C_{0(1)}}\right)} + 1 \quad (2.12)$$

Nagu nähtub tabelis 2.2 olevatest võrranditest esimest järku reaktsiooni puhul on poolreaktsiooni aeg C_0 -st sõltumatu, teist järku reaktsiooni korral on see pöördvõrdeline C_0 -ga ja kolmandat järku reaktsiooni korral pöördvõrdeline algkontsentratsiooni ruuduga. [14]

Tabel 2.2 Poolreaktsiooni aja määramise võrrandid [14]

Reaktsiooni järk	Poolreaktsiooni aja väljendus
1	$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
2	$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{C_0}$
3	$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{3}{2C_0^2}$

Lähtudes $t_{1/2}$ sõltuvuse olemusest C_0 -st, on lihtne teha järeldus selle aine reaktsiooni järgu kohta. Seda meetodit saab kasutada ka murdosa järkude määramiseks. [14]

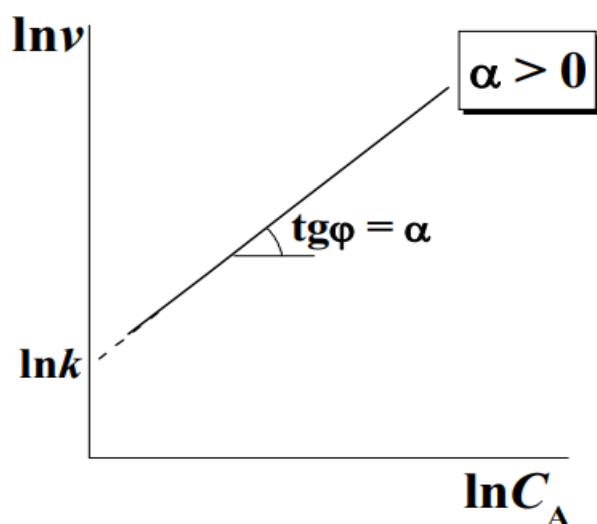
Diferentsiaalmeetodite hulka kuulub Van't Hoffi meetod.

3) Reaktsiooni järgu määramise **diferentsiaalmeetod (Van't Hoffi meetod, van 't Hoff)** põhineb asjaolul, et kontsentratsioon C ja reaktsioonikiirus v on seotud reaktsiooni järguga n :

$$n = \frac{\ln\left(\frac{v_1}{v_2}\right)}{\ln\left(\frac{C_1}{C_2}\right)} \quad (2.13)$$

Reaktsiooni järku saab leida algebraliselt, teades vähemalt kahte kontsentratsiooni väärtust ja nende vastavat reaktsioonikiiruse väärtust.

Reaktsiooni järku saab määrata ka graafiliselt. Selleks joonistatakse reaktsioonikiiruse logaritmi sõltuvus $\ln v$ kontsentratsiooni logaritmist $\ln C$.



Joonis 2.6 Reaktsiooni järgu ja kiiruskonstandi graafiline määramine [16]

Reaktsiooni järk n määratakse kaldenurga tangensi järgi ja $\ln k$ määratakse y -teljega ristuva lõigu järgi. Selle meetodiga saab määrata mistahes reaktsiooni järku.

2.2.4 Arrheniuse võrrand

Temperatuuri mõju reaktsioonikiirusele annab palju teavet reaktsioonimehhanismi kohta. Sellele arusaamisele aitasid kaasa Hollandi füüsik-keemik Jacobus Henricus van't Hoff ja Rootsi keemik Svante August Arrhenius. Reaktsiooni kiiruskonstandi k sõltuvust absoluutsest temperatuurist T väljendab Arrhenius järgmise võrrandiga:

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E_a}{RT} \quad (2.14)$$

või integraalsel kujul:

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right), \quad (2.15)$$

kus A – eksponendieelne tegur;

E_a – aktivatsioonienergia;

R – universaalne gaasikonstant.

Suurus A sõltub osakeste vaheliste tõhusate kokkupõrgete arvust, mis viivad reagentide keemilise muundumiseni. Aktivatsioonienergia E_a on reaktsiooni energiabarjäär, st üleliigne energiakogus (võrreldes keskmise väärtusega), mis peab reagentidel olema selleks, et nad oleksid võimelised teatud keemiliseks koostoimeks. Arrheniuse seos on enamiku reaktsioonide puhul rahuldavalt rakendatav.

2.2.5 Reaktsiooni kiiruskonstant

Reaktsiooni kiiruskonstant (reaktsiooni erikiirus) on proportsionaalsuse tegur kineetilises võrrandis.

Reaktsiooni kiiruskonstandi k füüsikaline tähendus tuleneb massitoime seaduse võrrandist: k on arvuliselt võrdne reaktsioonikiirusega iga reageeriva aine kontsentratsioonil, mis on võrdne 1 mol/l.

Reaktsiooni kiiruskonstant sõltub temperatuurist, reageerivate ainete olemusest, kuid ei sõltu nende kontsentratsioonist. [17]

Erinevat järku reaktsioonide kiiruskonstandid on erineva dimensiooniga. Kiiruskonstantide ühikud on: a) esimest järku reaktsiooni korral [s^{-1}]; b) teist järku reaktsiooni korral: [$L/(mol \cdot s)$]; c) kolmandat järku reaktsiooni korral: [$L^2/(mol^2 \cdot s)$]. Tuleb rõhutada, et erinevat järku reaktsioonide kiiruskonstandid on erinevad füüsikalised suurused ja nende absoluutväärtuste võrdlemisel ei ole mingit mõtet. [1]

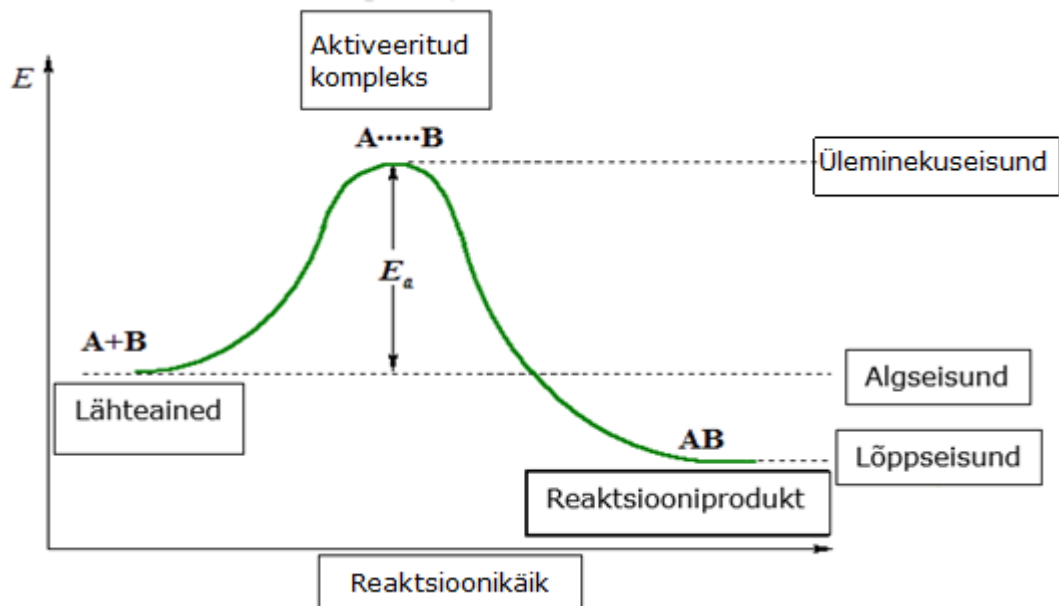
2.2.6 Aktivatsioonienergia

Keemias on aktivatsioonienergia empiirilisel määratav parameeter, mis iseloomustab reaktsiooni kiiruskonstandi iseloomulikku sõltuvust temperatuurist. Väljendatakse J/mol. Aktivatsioonienergia E_a on lisaenergia (kokkupõrkuvate osakeste keskmisele energiale E), mis on vajalik selleks, et kokkupõrge põhjustaks keemilise reaktsiooni. [18]

Algosakeste muundumine reaktsiooniproduktideks on reeglina seotud potentsiaalse barjääri ületamisega, mida nimetatakse keemilise reaktsiooni aktivatsioonienergiaks. Potentsiaalse barjääri olemasolu on tingitud asjaolust, et iga osake – molekul, radikaal, ioon – on energeetiliselt enam-vähem stabiilne moodustis. Reageerivate osakeste ümberpaigutamine eeldab üksikute keemiliste sidemete katkemist või nõrgenemist, milleks tuleb kulutada energiat. Järelikult selles osalevad piisavalt suure energiahulgaga osakesed. Vastavalt osakeste energiajaotusele (Maxwelli jaotus) on osakeste osakaal, mille energia on suurem kui E_a , võrdne $\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$. [10]

Keemiliste reaktsioonide tulemusena ühed sidemed purunevad ja tekivad teised. Seetõttu tuleks eeldada, et aktivatsioonienergia peaks olema suurem kui osakeste aatomite sidumisenergia. Katse näitab aga, et aktivatsioonienergia on väiksem kui osakeste aatomite sidumisenergia. [19] Eyring (USA) ja Polanyi (Suurbritannia) eeldasid, et alguse ja lõpu vaheline keemiline reaktsioon läbib omamoodi „üleminekuseisundit“, mille korral moodustub

ebastabiilne „aktiveeritud kompleks“ (Eyringi termin) (joonis 2.7).



Joonis 2.7 Aktiveerimisenergia muutus [20]

Reaktsiooni käigus läheb süsteem ühest stabiilsest olekust energiaga E_{alg} (reaktsiooni algkomponentide energia) läbi aktiveeritud kompleksi energiaga E_a teise olekusse energiaga E_{pr} , mis vastab reaktsiooni produktide energiale (joonis 2.7). Reaktsiooni kulgemine läbi aktiveeritud kompleksi on energeetiliselt soodsam protsess kui reaktsiooni algkomponentide keemiliste sidemete katkemine. Seetõttu toimub enamik reaktsioone aktiveeritud kompleksi kaudu. Erandiks on fotokeemilised reaktsioonid.

Seega on tõeline aktivatsioonienergia see energia, mis peab osakestel olema üleminekukompleksi moodustamiseks. Seetõttu võib aktivatsioonienergia olla väiksem kui esialgsete keemiliste sidemete katkemisenergia. Aktiveeritud kompleksi eksisteerimisaeg on võrdne ühe molekuli võnkeperioodiga (10-13 s), mistõttu seda ei ole võimalik eksperimentaalselt tuvastada ning seepärast ei saa seda eraldada ja uurida. Järelikult on siirdeseisundi teooria tõesust võimalik tõestada vaid arvutuste abil. On olemas isegi terve kvantkeemia suund, mis arvutab üleminekuseisundi energiasid. [21]

2.3 Katsemeetodid aktivatsioonienergia määramiseks

Arrheniuse võrrandi saab kirjutada järgmisel kujul:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2.16)$$

Vaatleme, kuidas määratakse eksponendieelne tegur ja aktivatsioonienergia, kui katsest on teada kiiruskonstandi sõltuvus temperatuurist. Olgu kiiruskonstantide k_1 ja k_2 väärtused teada kahel temperatuuril T_1 ja T_2 . Mõlema temperatuuri puhul kasutatakse Arrheniuse valemit:

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1} \quad (2.17)$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2} \quad (2.18)$$

Lahutades esimese võrrandi teisest, saame avaldise:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.19)$$

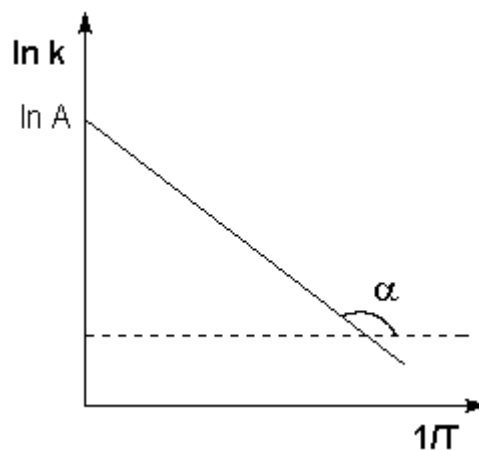
Millest tuleneb aktivatsioonienergia arvutamise valem:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.20)$$

$$E_a = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_1}{k_2} \quad (2.21)$$

Eksponendieelne tegur arvutatakse valemist (2.20), asendades vastavad konstandi ja temperatuuri väärtused (nt k_1 ja T_1) ning valemiga (2.21) arvutatud aktivatsioonienergia.

Kui kiiruskonstandi väärtused on teada rohkem kui kahel temperatuuril, võib aktivatsioonienergia ja eksponendieelse teguri määramiseks kanda väärtused (k , T) graafikule koordinaatides $\ln k - 1/T$ ja ühendada need sirgjoonega (joonis 2.2).



Joonis 2.8 Keemilise reaktsiooni kiiruskonstandi logaritmi sõltuvus pöördtemperatuurist [22]

Sirge kalde ja lõikepunktide järgi saab arvutada kineetiliste parameetrite A ja E_a väärtused. Sirge kaldenurga α tangens abstsissitelje suhtes on seotud aktivatsioonienergiaga järgmise seose abil:

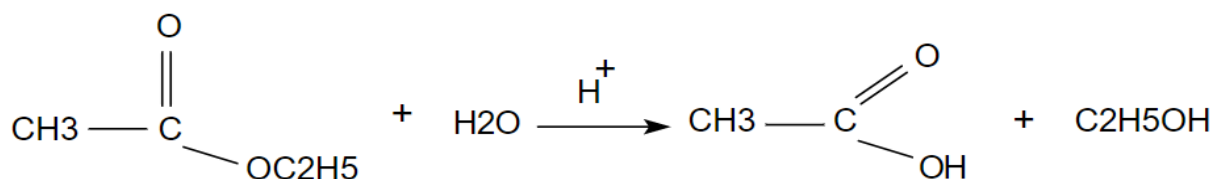
$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{E_a}{R} \quad (2.22)$$

Ordinaatteljega ristuv sirge on võrdne eksponendieelse teguri logaritmiga. Eksponendieelse teguri A füüsikaline tähendus: see on võrdne reaktsiooni kiiruskonstandiga, mis läheneb lõpmatusse.

2.4 Estrite happelise hüdrolüüsi alused

2.4.1 Estrite hüdrolüüsi kineetika happelises keskkonnas

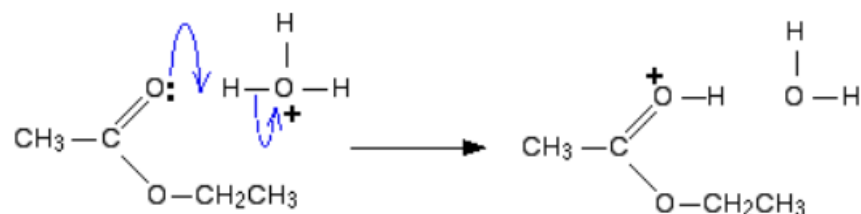
Etüülatsetaadi hüdrolüüsireaktsioon kulgeb kuumutamisel vesinikkloriidhappe juuresolekul, mis omakorda suurendab oluliselt reaktsiooni kiirust. Hüdrolüüsireaktsiooni käigus suureneb vesinikioonide hulk segus. Etüülatsetaadi happelise hüdrolüüsi tulemusena tekivad sellised produktid nagu äädikhape ja etanool. [23]



Joonis 2.9 Etüülatsetaadi hüdrolüüs

Käsitleme happelise hüdrolüüsi mehhanismi etapiviisiliselt:

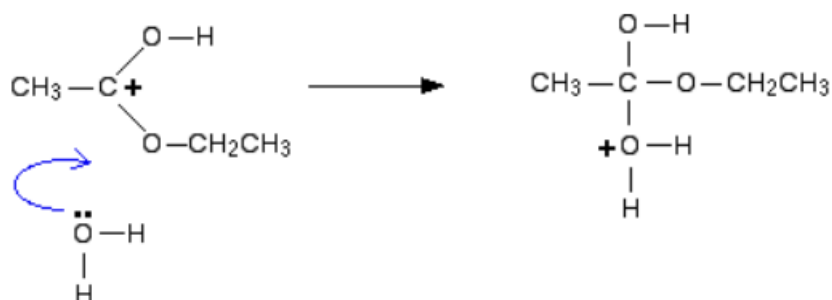
1. Etapp - Tegelik katalüsaator on sel juhul hüdrooniumioon H_3O^+ , mida leidub kõigis hapete vesilahustes. Esimesel etapil võtab ester vesinikiooni ehk prootoni hüdrooniumioonist. Prooton liitub karbonüülrühma hapniku jagunemata elektronpaariga.



Joonis 2.10 Happelise hüdrolüüsi mehhanism (1) [24]

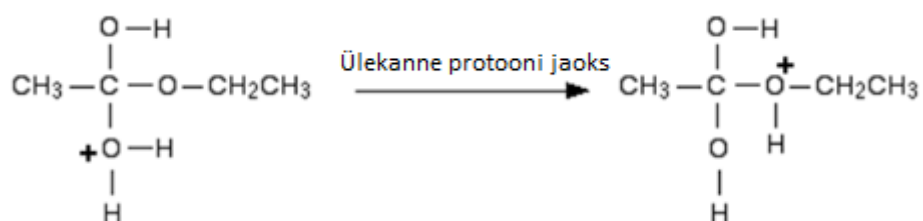
Prootoni ülekandumine hapnikusse annab sellele positiivse laengu, kuid laeng on tegelikult delokaliseeritud (jaotatud ümber).

2. Etapp - Süsinikuaatomi positiivset laengut ründab veemolekuli hapnik.



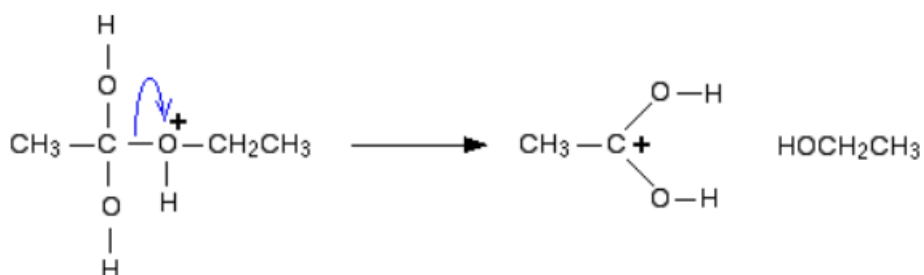
Joonis 2.11 Happelise hüdrolüüsi mehhanism (2) [24]

3. Etapp - Hapniku positiivne laeng kandub ühelt aatomilt teisele ning lõpuks kinnitub etüülrühmaga hapniku külge:



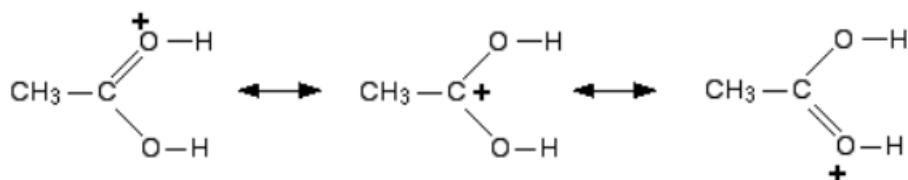
Joonis 2.12 Happelise hüdrolüüsi mehhanism (3) [24]

4. Etapp - Tulemusena etanooli molekul eraldub, mis moodustab ühe reaktsiooni produktidest.



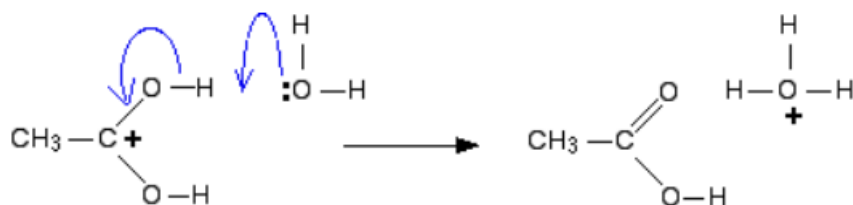
Joonis 2.13 Happelise hüdrolüüsi mehhanism (4) [24]

Viimaseiooni struktuur on sama, mida käsitleti 1. etapis. Positiivne laeng on tegelikult koguiooni lõpu ulatuses delokaliseeritud. Tegelik struktuur on nende hübridid:



Joonis 2.14 Happelise hüdrolüüsi mehhanism (5) [24]

Veemolekuliga reaktsiooni tulemusena eemaldatakse hapnikust vesinik.



Joonis 2.15 Happelise hüdrolüüsi mehhanism (6) [24]

Moodustuvad lõppproduktid on äädikhape ja etanool.

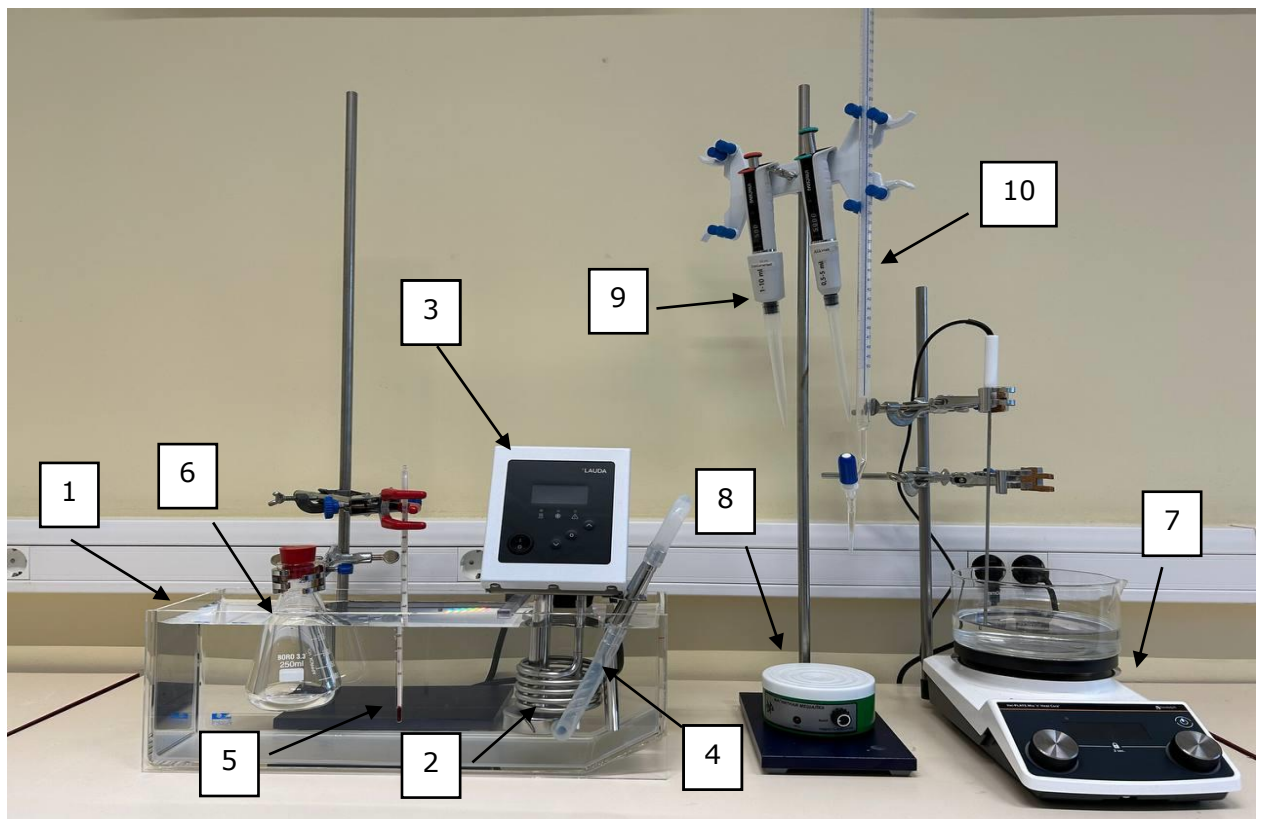
3. EKSPERIMENTAALNE OSA

Töö eesmärk on määrata esimest järku reaktsiooni kiiruskonstant estri hüdrolüüsime käigus happelises keskkonnas suure veeliiga kahel erineval temperatuuril ja arvutada reaktsiooni aktivatsioonienergia. Katsed viiakse läbi labori kompleksõppeseadmel PHYWE.

3.1 Hüdrolüüsireaktsiooni kineetika uurimise laboriseade

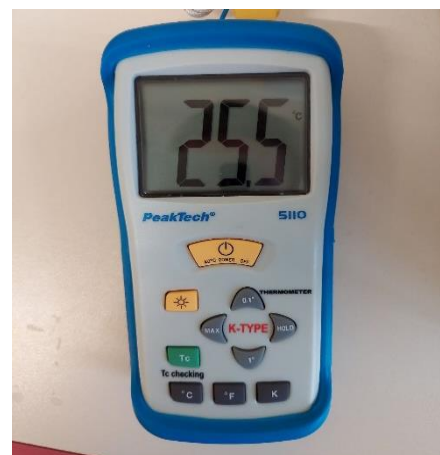
Katse viiakse läbi labori õppeseadmel PHYWE (joonis 3.1), mille eesmärk on määrata kindlaks hüdrolüüsi kineetilised omadused. Katseseade koosneb järgmistest põhiplokkidest:

1. Termostaadi vann
2. Kütteelement;
3. Infokraaniga juhtplokk
4. Tsirkulatsioonipump
5. Termomeeter
6. Kolb uuritava reaktsioonikeskkonnaga
7. Küttekehaga ja temperatuurianduriga magnetsegisti
8. Magnetsegisti
9. Automaatpipetid
10. Bürett



Joonis 3.1 Happelise hüdrolüüsi kineetiliste parameetrite määramise seade (PHYWE)

PeakTechi termomeeter (joonis 3.2) on ühe kanaliga mõõteseade Type-K termopaaridega temperatuuri mõõtmiseks. [25] Termomeeter kuvab suurel taustvalgustusega ekraanil erinevaid mõõtmisfunktsioone, sh maksimaalset temperatuuri ja muid mõõteandmeid, ning võimaldab mõõta temperatuuri erinevates ühikutes (Kelvin, Celsius ja Fahrenheit). Maksimaalne mõõtetemperatuur on 1300 °C ja miinimumtemperatuur - 50 °C. [25]



Joonis 3.2 PeakTechi termomeeter



Joonis 3.3 MR Hei-Standard kuumutiga magnetsegisti

Küttekehaga magnetsegisti MR Hei-Standard - lihtne ja täpne standardne magnetsegisti. Segisti segab vett kuni 1400 pöörat minutis ja võimaldab soojendada vett temperatuurini 300 °C. [26] Täpne temperatuuri reguleerimine saavutatakse kahe valitava kütterežiimi ja välise lisatemperatuurianduriga.

Dünaamilised nupud reguleerivad pöörlemiskiirust: aeglane reguleerimine võimaldavad täpset pöörte arvu seadistamist ja kiire reguleerimine suurema astmega muudatusi. Juhuslike mõjude eest on kaitseks labade blokeerimise funktsioon. [27]

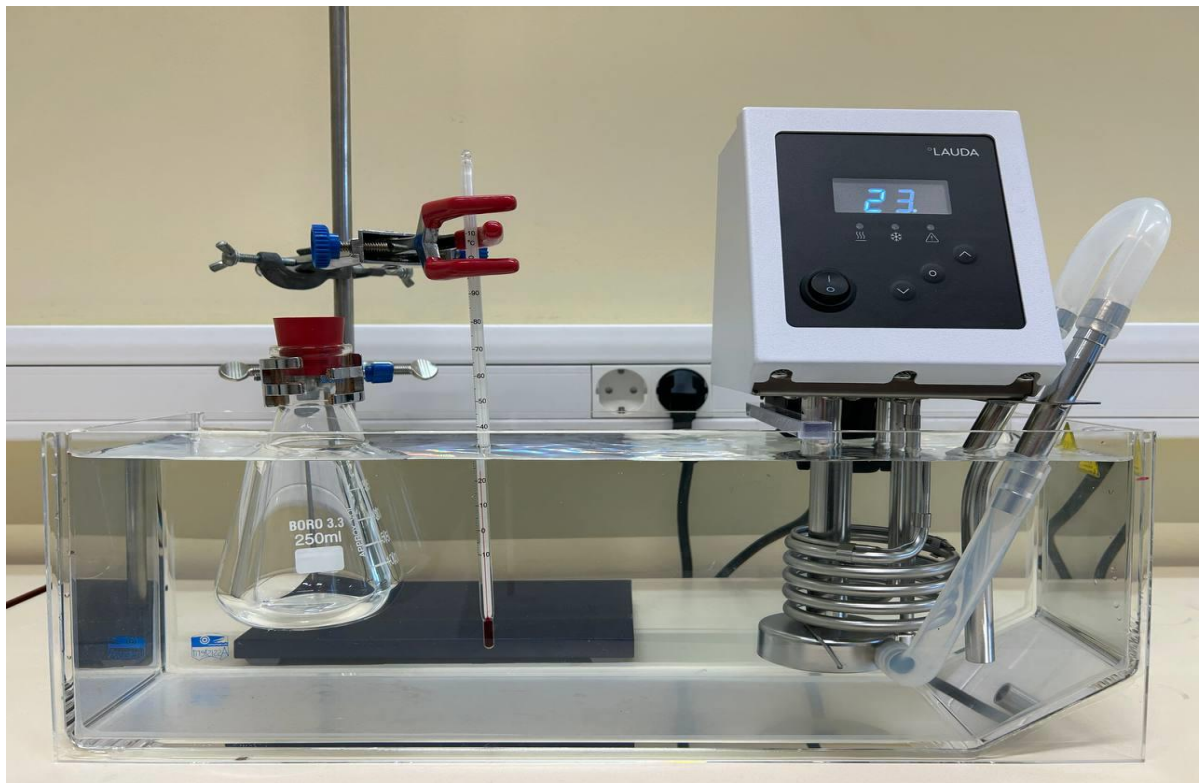
Suur kaugus kütteleplaadi ja juhtpaneeli vahel ning hoiatus jääksoojuse olemasolust temperatuuril > 50 °C tagavad kaitse õnnetuste eest. [27]

Automaatpipett Sartorius – seade on lihtsalt ja turvaliselt kasutatav ning tagab täpse mõõtetulemuse. [28]

Ühe kanaliga pipetid sobivad kasutamiseks mahuvahemikes 0,5–5 ml ja 1–10 ml. Nagu igat automaatset pipetti, tuleb ka antud seadet kalibreerida referentsmeetodiga. [29]



Joonis 3.4 Sartoriuse automaatpipett



Joonis 3.5 Sukeltermostaat

Sukeltermostaati Alpha A saab kasutada mistahes vanniga, mille seinapaksus on kuni 30 mm. Termostaati on lihtne kasutada ja see näitab tänu termomeetrile nii tegelikku küttemperatuuri kui ka seadistatud väärtust. Temperatuuriteave kuvatakse väikesel ekraanil (displeil). Seadmel on kaitse ülekuumenemise ja ebapiisava veetaseme eest. Vesijahutusega termostaati saab kasutada temperatuurivahemikus 20 kuni 100 °C. [30] Termostaati ei tohi kasutada koos süttivate vedelikega.

3.2 Automaatpipeti kalibreerimine referentmeetodi abil

Pipett on laboriseade, mida kasutatakse konkreetse viskoossusega täpsete koguste doseerimiseks. [31]

Pipetiga mõõtmise täpsus on väga oluline näitaja, kuna igasugune erinevus doseeritud vedeliku mahus võib mõjutada katsete tulemusi. Automaatpipetti tuleb enne kasutamist kalibreerida. Kalibreerimisprotsess aitab kindlaks teha, kui täpselt pipett võtab etteantud mahu. [32]

Käesolevas töös käsitatakse referentmeetodina destilleeritud vee kaalumise meetodit analüütilise täpsusega kaaludel, teostades mitu seeriat. Saadud andmeid kasutatakse etteantud mahu võtmise vea hindamiseks.

Valitud meetod põhineb ISO 8655 standardil. Selleks, et lugeda meetodit standardi kohaselt kehtivaks, tuleb pipetiga mõõtmised teha rangelt kontrollitud vibratsioonivabas katsekeskkonnas. [33]

Keskkonnatingimuste lubatud vahemikud:

- temperatuur – konstantne [$\pm 0,5^{\circ}\text{C}$], 15-30 $^{\circ}\text{C}$;
- suhteline õhuniiskus – $\leq 50\%$;
- õhuvool – minimaalne;
- staatiline (liikumatu) – ~ 0 ;
- aurustumiskiirus – ~ 0 ;
- vibratsioon – ~ 0 ;
- kõrgus – maapinna tase. [33]

Automaatpipettide maksimaalne võimalik viga määratakse ISO 8655 järgi. Standard määratleb nii maksimaalse võimaliku süstemaatilise vea kui ka pipeti lubatud ebaregulaarse vea piirid teatud koguste puhul vahemikus 0,1 - 10 ml. [33]

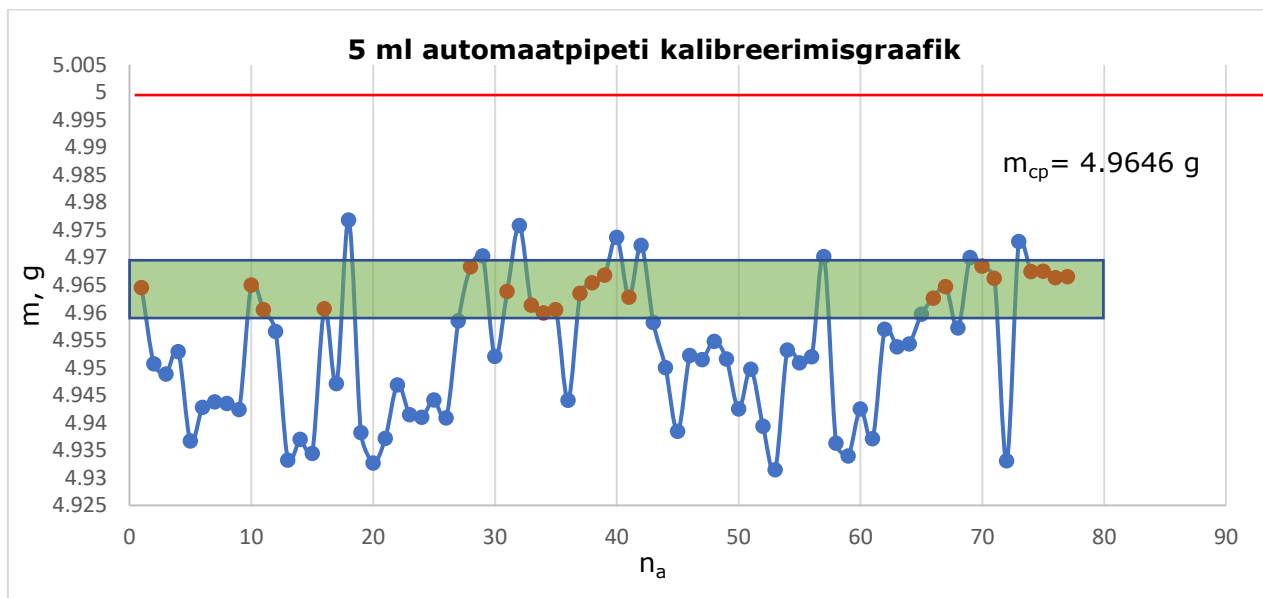
Antud standard kehtestab järjepideva protseduuri kehtivate ja täpsete mõõtmisandmete saamiseks. Protseduur sisaldab nõutavat otsiku paigaldamise tehnikat, eelniisutus-, aspiratsiooni- ja doseerimistehnikat, mõõteanuma nõudeid, nõutavat katsete arvu, aurustumiskiiruse määramist ja katsete peatamise intervalli. [33]

Kalibreerimise etapid:

1. Panna pipett kokku ja veenduda, et kasutatav otsik on puhas ja kasutusvalmis.
2. Kasutada termomeetrit, et määrata destilleeritud vee temperatuur.
3. Loputada pipetiotsik, kastes pipett veepinnast 1 cm allapoole. Võtta vajaminev maht ja seejärel tühjendada. Korrata pesemise protsessi 3 korda.
4. Asetada tühi klaas analüütilisele kaalule ja tareerida mass.
5. Võtta destilleeritud vesi pipetti ja veenduda, et pipett oleks hermeetiline (pole lekkeid ega mulle).

6. Pipetti võetud vedelik doseerida analüütilisele kaalule paigaldatud klaasi, vajutades nuppu lõpuni alla.
7. Seda protsessi korratakse seni, kuni näidud on üksteisele võimalikult lähedal.

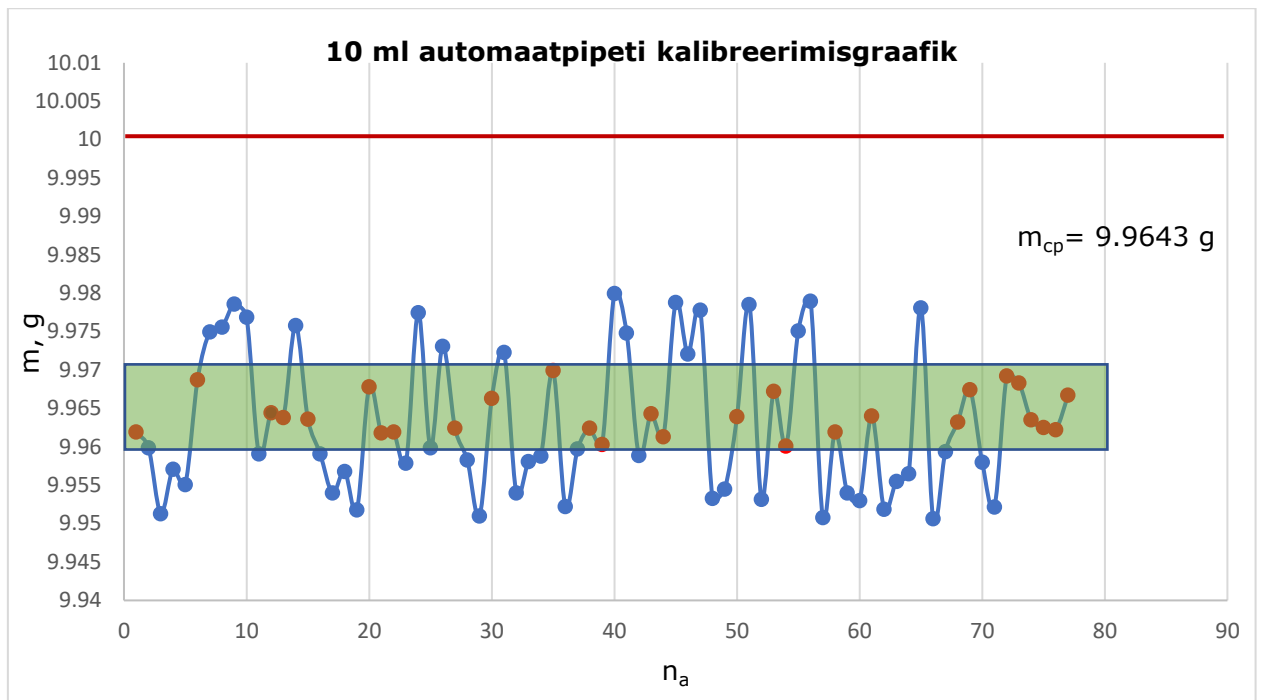
Automaatpipetti kalibreeriti kahe mahu järgi ja iga mahu jaoks tehti 77 paralleeli. Nende andmete põhjal koostati graafikud 5 ja 10 ml kohta.



Joonis 3.6 5 ml pipeti kalibreerimisgraafik

Joonisel 3.6 on kujutatud kõverjoont, mis on joonistatud 5 ml pipetiga teostatud paralleelkaalutiste andmete põhjal. n_a näitab antud mahu juures võetud paralleelide arvu. m – näitab massi grammides. Sageli korduvatest tulemustest oluliselt erinevad punktid on märgitud sinisega. Punasega tähistatud punktid on punktid, mis korduvad kõige sagedamini valitud mahu kaalumisel, see tähendab, et neil on pärast koma kaks ühesugust numbrit. Need on rohelises tsoonis esile tõstetud.

Graafikul näidatud punane joon asub 5 ml juures ja näitab, missugune maht on pipetile ette antud (seatud). Kõiki graafikul olevaid andmeid analüüses võib järelda, et pipett ei vali õiges koguses vedeliku mahtu.



Joonis 3.7 10 ml pipeti kalibreerimisgraafik

Joonisel 3.7 on kujutatud kõverjoont, mis on joonistatud 10 ml pipetiga teostatud paralleelkaalutiste andmete põhjal. See graafik on koostatud sarnaselt eelmisele.



Joonis 3.8 Mõõtevea seadistamine peale pipeti kalibreerimist

Kui võrrelda neid graafikuid, siis võib järeldada, et mõlemad pipetid ei saavuta vajalikku mahtu. Kõige enam ligilähedaste tulemuste keskmise väärtuse järgi 5 ja 10 ml juures on näha, et puudujääk on erinevate mahtude puhul peaaegu sama. Kõige sagedamini (5 ml puhul 21 korda, 10 ml puhul 28 korda) on pipeti puudujääk $0,04 \pm 0,005$. Antud väärtus seadistati automaatpipeti kalibreerimisaknas (joonis 3.8). See tähendab, et pipeti valitav maht on nüüd 0,04 ml võrra suurem.

On ka teisi pipeti kalibreerimismeetodeid, mis ei ole referentsed: fluorimeetriline meetod, ratiomeetriline fotomeetria, fotomeetria värvainega. [34]

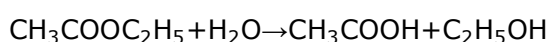
3.3 Kaste läbiviimise järjekord

Hüdrolüüsireaktsiooni läbiviimiseks on ette nähtud joonisel 3.1 välja toodud seade, mida täiendatakse järgmiste vahenditega: magnetsegaja, 5- ja 10-milliliitrised automaatpipetid, digitaalne stopper. Samuti läheb katse läbiviimiseks tarvis järgmiseid nõusid ja reaktiive:

Klaasnõud	Reaktiivid
<ul style="list-style-type: none">• bürett 50 ml;• mõõtekolb 1000ml, 2 tk;• mõõtesilinder, 100 ml;• mõõtepipett, 100 ml;• mõõtepipett, 5 ml;• Erlenmeyeri kolvid, 250 ml, 12 tk;• kummikork, ilma auguta;• keemiline keeduklaas 250 ml, 2 tk;• kristallisaator;• lehter, d = 35 mm;	<ul style="list-style-type: none">• HCl fiksaali lahus 1M;• NaOH fiksaali lahus 0,2M;• etüülatsetaat;• fenoolfaleiin;• jää;• destilleeritud vesi;

Katse illustreerib temperatuuri mõju reaktsioonikiirusele. Happelises keskkonnas hüdrolüüsitakse etüülatsetaat ekvivalentsete etanooli ja äädikhappe kogusteni pseudo esimest järku kiirusseaduse järgi. Alkalimeetriline¹ moodustunud äädikhape määratlus võimaldab teha järeldusi ajutise estri kontsentratsiooni kohta.

Estrite happelist hüdrolüüsi kirjeldatakse järgmise võrrandiga:



Ettevalmistav osa:

- pannakse kokku seade, nagu on näidatud joonisel 3.1;
- termostaadi vann täidetakse märgini destilleeritud veega;
- valmistatakse erineva kontsentratsiooniga fiksaalilahused (NaOH 0.2 M, HCl 1M)
 - NaOH 0,2M lahuse valmistamiseks, kasutatakse kahte fiksaali kontsentratsiooniga 0,1 M ja lahjendatakse 1-liitrisel mõõtekolvis destilleeritud veega kuni märgistuseni kolvil;
 - HCl 1M lahuse valmistamiseks kasutatakse fiksaali kontsentratsiooniga 1 M ja lahjendatakse 1-liitrisel mõõtekolvis destilleeritud veega kuni märgistuseni kolvil;

¹Alkalimeetriline määramine - tiitrimine, mille puhul leeliselahused, näiteks NaOH või KOH on titrantideks. [38]

- valmistatakse ette tiitrimise seade. Selleks pestakse bürett töölahusega (0,2 M NaOH) ja täidetakse 0,2 M NaOH lahusega;
- võetakse 5 tiitrimise kolbi 250 ml ja igasse valatakse 100 ml destilleeritud vett, kasutades gradueeritud silindrit;
- kolvid asetatakse jääveega kristallisaatorisse.

Katse käik:

1. Lülitatakse sisse termostaat (joonis 3.5) ja seatakse destilleeritud vee küttetemperatuuriks 25 °C.
 2. Mõõtepipetiga võetakse 100 ml vesinikkloriidhappe lahust (1 M) tühja 250 ml Erlenmeyeri kolbi.
 3. Pärast seda, kui vesi termostaadis on soojenenud vajaliku temperatuurini, asetatakse suletud kolb happelahusega 15 minutiks termostaadivanni. (Selle aja jooksul saavutatakse termiline tasakaal vee ja happe vahel).
 4. Pärast tasakaalu saavutamist lisatakse kolbi 5 ml etüülatsetaati (toatemperatuuril) ning samal ajal lülitatakse sisse stopper. Kolb suletakse kummikorgiga ja segatakse korralikult, kolbi vannist välja võtmata. Segamiseks lödvestatakse kolvi kinniti ja peale segamist kolb kinnitatakse käpa külge tagasi. (Etüülatsetaadi lisamise momenti peetakse hüdrolyüsi reaktsiooni alguseks).
 5. 10 minuti pärast võetakse kolvist automaatse mõõtepipetiga 5 ml alikvoot.
 6. Võetud alikvoot viiakse ettevalmistatud kolbi 100 ml jääkülma veega. Vesi jahutatakse temperatuurini 0 °C, kuna see mõjutab otseselt hüdrolyüsi kiirust.
 7. Alikvoodiga kolbi lisatakse 1-2 tilka indikaatorit fenoolftaleiini (lahus jääb värvituks) ning tiitritakse 0,2 M NaOH töölahusega hele-roosa värvuse tekkimiseni.
 8. Analoogselt võetakse 20, 30, 40 ja 50 minuti pärast (pärast reaktsiooni algust) reaktsioonisegust 5 ml mahus alikvoodid ja tiitritakse 0,2 M NaOH lahusega fenoolftaleiini juuresolekul.
 9. Hüdrolyüsireaktsioonide seeriat korratakse temperatuuril 45 °C.
- Samuti antud töö käigus määratakse estri kontsentratsioon NaOH mahuga asendamise teel, mille kogus on vajalik proovide neutraliseerimiseks enne hüdrolyüsi algust ($V_{\text{NaOH};0}$) ja täielikuks hüdrolyüsiks ($V_{\text{NaOH};\infty}$). Neid on võimalik leida kas arvutuslikul või katselisel teel. Selles töös kasutatakse naatriumhüdroksiidi ainult estri kontsentratsiooni määramiseks.

1. NaOH koguse määramine enne hüdrolyüsi ($V_{\text{NaOH};0}$):

- võetakse puhas 100 ml Erlenmeyeri kolb, pipeteeritakse 5 ml valmistatud vesinikkloriidhappe lahust (1 M), kolbi lisatakse 1-2 tilka indikaatorit fenoolftaleiini;
- alikvooti tiitritakse naatriumhüdroksiidi lahusega (0,2 M);

- tiitrimiseks kulunud NaOH kogus korrutatakse korrigeerimisega;
- tulemust võrreldakse arvutuslikul teel saadud andmetega.

2. NaOH koguse määramine pärast täielikku hüdrolyüsi ($V_{\text{NaOH};\infty}$):

- pärast esimest mõõteseriaat võetakse kolb termostaadist välja ja asetatakse vesivanni, mis asub soojendiga magnetsegistil (joonis 3.3);
- asetatakse kolbi magnet ja kolb suletakse kummikorgiga;
- lahusega kolbi kuumutatakse temperatuurini 70 °C ja hoitakse sellel temperatuuril 20 minutit (reaktsioon peaks täielikult lõppema);
- reaktsiooni lõppedes eemaldatakse kolb vannist ja lastakse jahtuda toatemperatuurini (protsessi on võimalik kiirendada, jahutades voolava kraanivee all);
- niipea kui kolb on jahtunud, võetakse sellest automaatpipetiga 5 ml alikvoot ja viiakse ettevalmistatud kolbi 100 ml jääkülma destilleeritud veega, alikvoodiga kolbi lisatakse 1-2 tilka fenoolftaleiini ning saadud lahust tiitritakse NaOH 0,2 M töölahusega;
- tiitrimise käigus saadud NaOH kogust võrreldakse arvutuste teel saadud andmetega.

$V_{0,\text{NaOH}}$ ja $V_{\infty,\text{NaOH}}$ määramist teostatakse ainult üks kord, pärast esimese katsete seeria lõppemist (25 °C juures).

3.4 Katse tulemuste töötlemine

Seadmel viidi läbi 15 katset. Nendest katsetest ei olnud kõik edukad, kuna tuvastati elektroonilise termomeetri ebatäpsusega seotud probleem. Temperatuur registreeriti täiendavalt laboratoorse elavhõbedatermomeetriga, et mõõtmistulemused oleksid usaldusväärsed. Selle käigus selgus, et elektrooniline termomeeter töötab 2 °C veega. Sellega seoses arvestati 15 katse asemel ainult 9.

Käesoleva töö eesmärk on määrata hüdrolyüsireaktsiooni kiiruskonstandid graafilisel teel, aktivatsioonienergia edasise arvutamiseks. Graafiku koostamiseks on vaja määrata naatriumhüdroksiidi kogused, mis kulusid tiitrimiseks enne hüdrolyüsi ($V_{\text{NaOH},0}$) ja pärast täielikku hüdrolyüsi ($V_{\text{NaOH},\infty}$). Lisaks praktilistele tulemustele leida andmed arvutuslikult ja teha võrdlus.

Naatriumhüdroksiidi maht enne hüdrolyüsi arvutatakse järgmise suhtega:

$$V_{\text{NaOH},0} = \frac{C_{\text{HCL}} V_1}{C_{\text{NaOH}}} \times \frac{100}{105} \quad (3.1) [35]$$

kus: C_{HCL} — HCL lahuse kontsentratsioon (= 1,0 mol/l);

C_{NaOH} — NaOH lahuse kontsentratsioon (= 0,2 mol/l);

V_1 — proovi maht (= 5 ml);

$\frac{100}{105}$ — proovis puuduva estri parandustegur.

$$V_{\text{NaOH},0} = \frac{1 \times 5}{0,2} \times \frac{100}{105} = 23,81 \text{ ml}$$

Naatriumhüdroksiidi maht pärast täielikku hüdrolyüsi arvutatakse järgmise valemi abil:

$$V_{\text{NaOH},\infty} = \frac{\rho_E V_E V_1}{M_E V_S C_{\text{NaOH}}} + V_{\text{NaOH},0} \quad (3.2) [35]$$

kus: ρ_E – etüülatsetaadi tihedus $T = 298 \text{ K}$ $\rho_E (= 0,895 \text{ g/ml})$ [36];

V_E – etüülatsetaadi maht hüdrolyüsis osalevas kogumahas, ml ($V_E = 5 \text{ ml}$);

M_E – etüülatsetaadi molaarmass ($88,12 \text{ g/mol}$);

V_S – kogumaht, mis osaleb hüdrolyüsireaktsioonis, ml ($V_S = 105 \text{ ml}$ algushetkel $t = 0$);

V_1 – proovi maht, ml;

$$V_{\text{NaOH},\infty} = \frac{895 \times 0,005 \times 0,005}{88,12 \times 0,105 \times 0,2} + 0,02381 = 0,03590 \text{ L} = 35,90 \text{ ml}$$

Saadud tulemusi võrreldakse tabelis 3.1 katsetulemustega ja leitakse suhteline viga. Tulemusest järeldub, et katselisel ja arvutuslikul teel saadud andmed on üksteisele väga lähedased, kuid esineb väike kõrvalekalle, mille põhjuseks võib olla ebatäpsus automaatpipetiga alikvoodi võtmisel, ebatäpsus lahuste valmistamisel või tiitrimise ebatäpsus. Suhteline viga võib olla nii positiivse kui ka negatiivse väärtusega (negatiivne väärtus näitab, et tegelik väärtus on suurem kui katseline).

Tabel 3.1 Leelise mahu tulemuste võrdlus

Leelise maht	Arvutustulemused	Katse tulemused	Absoluutne viga	Suhteline viga, %
$V_{\text{NaOH},0}, \text{ ml}$	23,81	23,90	-0,09	0,38
$V_{\text{NaOH},\infty}, \text{ ml}$	35,90	35,80	0,1	0,28

Estri kontsentratsiooni asendamisel naatriumhüdroksiidiga ajahetkedel t_1 - t_5 saadi V_{NaOH} tulemused, mis on toodud tabelis 3.2.

Tabel 3.2 25 ° C ja 45 ° C juures tiitrimiseks kasutatud naatriumhüdroksiidi kogus

t	$V_{\text{NaOH}, 25 \text{ }^\circ\text{C}}$	$V_{\text{NaOH}, 45 \text{ }^\circ\text{C}}$
10	24,80	27,30
20	25,60	30,10
30	26,10	31,80
40	26,90	33,10
50	27,50	33,90

— t – aeg hüdrolyüsireaktsiooni algusest, min;

— $V_{\text{NaOH}, 25 \text{ }^\circ\text{C}}$ – 25 ° C juures tiitrimiseks kulunud leelise maht, ml ;

— $V_{\text{NaOH}, 45 \text{ }^\circ\text{C}}$ – 45 ° C juures tiitrimiseks kulunud leelise maht, ml ;

Saadud andmete põhjal arvutatakse $\ln v$ – hüdrolüüsireaktsiooni logaritmiline kiirus teatud aja jooksul, kasutades valemit:

$$\ln v = \ln \frac{V_{\text{NaOH},\infty} - V_{\text{NaOH},0}}{V_{\text{NaOH},\infty} - V_{\text{NaOH}}} = k't \quad (3.3) [35]$$

kus: V_{NaOH} – proovi tiitrimiseks kasutatud NaOH maht, võetud ajahetkel t , ml;

k' – kiiruskonstant teatud ajahetkel, min^{-1} ;

t – aeg hüdrolüüsireaktsiooni algusest, minutit.

Hüdrolüüsi reaktsioonikiiruse logaritmi arvutamise näide on toodud välja temperatuuril $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ja 10-ndal minutil peale hüdrolüüsi algust, ülejäänud tulemused on toodud tabelis 3.3.

$$\ln Q = \ln \frac{35,90 - 23,81}{35,90 - 24,8} = 0,085$$

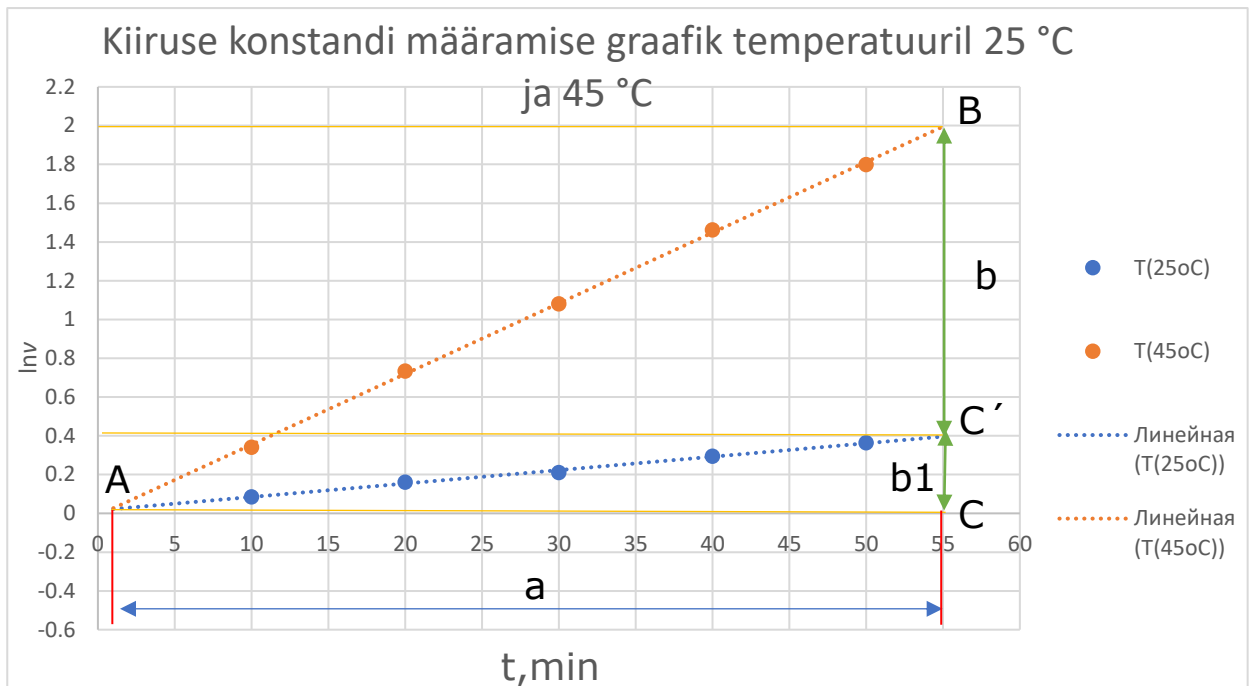
Tabel 3.3 Logaritmilised reaktsioonikiirused $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ja $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ juures

t	$\ln v, 25^{\circ}\text{C}$	$\ln v, 45^{\circ}\text{C}$
10	0,085	0,34
20	0,16	0,73
30	0,21	1,081
40	0,29	1,46
50	0,36	1,80

— t – aeg hüdrolüüsireaktsiooni algusest, min;

— $\ln v, 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ – hüdrolüüsireaktsiooni logaritmiline kiirus $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ juures, ml ;

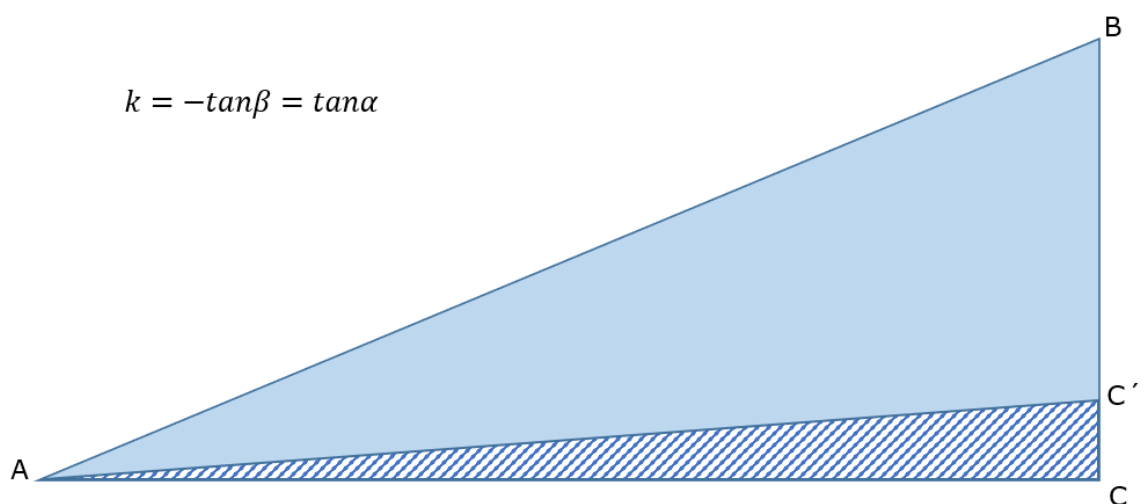
— $\ln v, 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ – hüdrolüüsireaktsiooni logaritmiline kiirus $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ juures, ml ;



Joonis 3.9 Reaktsiooni kiiruskonstantide graafiline määratlus

Vastavalt tabelile 3.3 joonistatakse $\ln v$, ja aja sõltuvuse graafik (graafik 3.3), mis kujutab tõusvat sirget kaldega k' . Graafik näitab etüülatsetaadi happelise hüdrolüüsi reaktsiooni kiiruskonstantide graafilist määramist kahel temperatuuril: 25°C (sinine joon) ja 45°C (oranž joon).

Pikendades trendijooni kuni nende ristumiseni, joonistatakse täisnurksed kolmnurgad, mille kaatete pikkus vastab graafiku mõõtmetele. Graafikul 3.3 kattuvad kaks kolmnurka üksteisega, moodustades ühise kaateti AC.



Joonis 3.10 Graafiku 3.9 andmetel ehitatud kolmnurk

Reaktsiooni kiiruskonstant määratakse graafiku alusel sirge kaldenurga tangensina aja telje suhtes (ABC kolmnurga vastaskaateti $|BC|$ ja külgnevate kaatete $|AC|$ pikkuste suhe).

Moodustatakse kaks kolmnurka (Joonis 3.7) ABC ja AC'C ning igast kolmnurgast leitakse eraldi hüdrolüüsi kiiruskonstant erinevatel temperatuuridel.

$$AC = 54 \quad BC = 1,97 \quad CC' = 0,37$$

$$k_2 = \tan \alpha = \frac{BC}{AC} = \frac{1,97}{54} = 0,036 \text{ min}^{-1}$$

$$k_1 = \tan \alpha = \frac{C'C}{AC} = \frac{0,37}{54} = 0,0068 \text{ min}^{-1}$$

Graafiliste andmetega võrdlemiseks leitakse kiiruskonstandid iga ajahetke kohta arvutamise teel, mis tuleneb valemist 3.3:

$$k' = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{V_{\text{NaOH},\infty} - V_{\text{NaOH},0}}{V_{\text{NaOH},\infty} - V_{\text{NaOH}}} \quad (3.4) [35]$$

Näitena, arvutatakse kiiruskonstant 10 minuti ja 25 °C juures:

$$k_1' = \frac{1}{10} \cdot \ln \frac{35,90 - 23,81}{35,90 - 24,8} = 0,0085 \text{ min}^{-1}$$

Tabel 3.4 Kiiruskonstandid 25 °C ja 45 °C juures

t	k₁'_{25 °C} arvutuslik	k₂'_{45 °C} arvutuslik
10	0,0085	0,034
20	0,0080	0,037
30	0,0067	0,036
40	0,0074	0,037
50	0,0073	0,036

— t – aeg hüdrolüüsireaktsiooni algusest, min;

— k₁'_{25 °C} ja k₂'_{45 °C} arvutuslik – kiiruskonstandid, mis on määratud arvutuslikult temperatuuril 25 °C ja 45 °C, min⁻¹

Tabelis 3.4 esitatud väärtuste keskmistamise teel saadakse teoreetiline kiiruskonstant, mida võrreldakse graafiliselt leitud väärtusega tabelis 3.5.

Tabel 3.5 Arvutatud ja graafiliselt leitud kiiruskonstantide võrdlus

$k_1', 25\text{ }^\circ\text{C}$ keskmine arvutuslik, min^{-1}	$k_1', 25\text{ }^\circ\text{C}$ graafiline, min^{-1}	$k_2', 45\text{ }^\circ\text{C}$ keskmine arvutuslik, min^{-1}	$k_2', 45\text{ }^\circ\text{C}$ graafiline, min^{-1}
0,0076	0,0068	0,036	0,036

Saadud andmete põhjal leitakse aktivatsioonienergia Arrheniuse võrrandi abil:

$$E_A = R \times \frac{T_1 \times T_2}{T_2 - T_1} \times \ln \frac{k_2'}{k_1'} \quad (3.5) [35]$$

kus: R – universaalne gaasikonstant $8,314 \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \times \text{K}}$;

T_1 ja T_2 – temperatuurid katsete ajal $25\text{ }^\circ\text{C}$ ja $45\text{ }^\circ\text{C}$

$$E_A = 8,314 \times \frac{298 \times 318}{318 - 298} \times \ln \frac{0,036}{0,0068} = 65,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Tabel 3.6 Hüdrolüüsi reaktsioonireaktsiooni kineetilised andmed

Katse järjekorranumber	$k_1', 25\text{ }^\circ\text{C}$ arvutuslik, min^{-1}	$k_1', 25\text{ }^\circ\text{C}$ graafiline, min^{-1}	$k_2', 45\text{ }^\circ\text{C}$ arvutuslik, min^{-1}	$k_2', 45\text{ }^\circ\text{C}$ graafiline, min^{-1}	E_a , graaf kJ/mol	E_a , teor kJ/mol
1	0,0079	0,0032	0,021	0,016	63,9	46,6
2	0,0088	0,0073	0,046	0,043	69,6	68
3	0,0083	0,0058	0,04	0,045	80,6	74,02
4	0,0082	0,0067	0,04	0,043	73,3	68,8
5	0,0086	0,0074	0,042	0,051	80,8	73,9
6	0,0097	0,006	0,04	0,041	75,7	66,3
7	0,0081	0,0065	0,037	0,037	68,7	65,3
8	0,0082	0,0068	0,04	0,042	71,6	68,7
9	0,0076	0,0068	0,035	0,036	65,9	62,9

3.5 Vea arvutamine ja tulemuste kokkulangevus

Katse käigus saadud arv on mõõtmiste tulemus, mis on seadme otsene näit või töötlemise tulemus. Mõlemal juhul pole saadud mõõtmistulemus ideaalne, see sisaldab mõõteviga. Iga arvuline katsetulemus tuleb esitada mõõteviga. [37]

Keemilises analüüsis on mitu vea klassifikatsiooni. Klassifitseerides neid arvutusmeetodi järgi, eristatakse absoluutset ja suhtelist viga. Absoluutne viga on teoreetilise/arvutusliku väärtuse ($X_{\text{teoreetiline}}$) ja katseväärtuse (X_{graf}) vahe. Tulemus võib olla kas positiivne või negatiivne.

Absoluutne mõõteviga leitakse järgmise valemi abil:

$$\Delta X = X_{\text{teoreetiline}} - X_{\text{graaf}} \quad (3.6)$$

[38]

kus: $X_{\text{teoreetiline}}$ – arvutustega saadud teoreetilised andmed;

X_{graf} – katsete läbiviimise tulemusena saadud graafilised andmed.

$$\Delta X = 68 - 69,6 = -1,6 \text{ kJ/mol}$$

Suhteline määdeviga on defineeritud kui valemi järgi võetud absoluutse vea suhe tegeliku väärtusega (teoreetilised andmed) või tõeseks võetud väärtusega. Suhtelist määdeviga väljendatakse murdosades või protsentides. Suhteline määdeviga leitakse järgmise valemi abil:

$$\delta = \frac{|X_{\text{teoreetiline}} - X_{\text{graaf}}|}{X_{\text{teoreetiline}}} \cdot 100\% \quad (3.7)$$

[38]

$$\delta = \frac{|68 - 69,6|}{68} \cdot 100\% = 2,3\%$$

Absoluutne ja suhteline määdeviga iseloomustab keemilise analüüsi õigsust. Korrektsus on keemilise analüüsi tulemuste lähedus tõeseks võetud väärtusele. [38] Absoluutse ja suhtelise vea tulemused on toodud tabelis 3.7.

Tabel 3.7 Graafiliselt ja arvutuslikult leitud aktivatsioonienergia vahelised absoluutne ja suhteline ebatäpsus.

Katse järjekorranumber	Ea, graf kJ/mol	Ea, teor kJ/mol	Abs. viga	Suht. viga, %
1	63,9	46,6	-17,3	37,1
2	69,6	68	-1,6	2,3
3	80,6	74,02	-6,58	8,9
4	73,3	68,8	-4,5	6,5
5	80,8	73,9	-6,9	9,3
6	75,7	66,3	-9,4	14,2
7	68,7	65,3	-3,4	5,2
8	71,6	68,7	-2,9	4,2
9	65,9	62,9	-3	4,8

Järgmisena võrreldakse graafiliselt leitud aktivatsioonienergiat kirjandusliku allikaga. [39] Kirjandusliku allika aktivatsioonienergia on 70,9 kJ/mol. Leitakse absoluutne ja suhteline viga, mis kantakse tabelisse 3.8.

$$\Delta X = 70,9 - 69,6 = 1,3 \text{ kJ/mol}$$

$$\delta = \frac{|70,9 - 69,6|}{70,9} \cdot 100\% = 1,8\%$$

Tabel 3.8 Graafiliste ja teatmeallika andmete aktivatsioonienergia vahelised absoluutne ja suhteline viga

Katse järjekorranumber	Ea, graf kJ/mol	Ea, teatme kJ/mol	Abs. mõõteviga	Suht. mõõteviga, %
1	63,9	70,9	7	9,9
2	69,6	70,9	1,3	1,8
3	80,6	70,9	-9,7	13,7
4	73,3	70,9	-2,4	3,4
5	80,8	70,9	-9,9	14,0
6	75,7	70,9	-4,8	6,8
7	68,7	70,9	2,2	3,1
8	71,6	70,9	-0,7	1,0
9	65,9	70,9	5	7,1

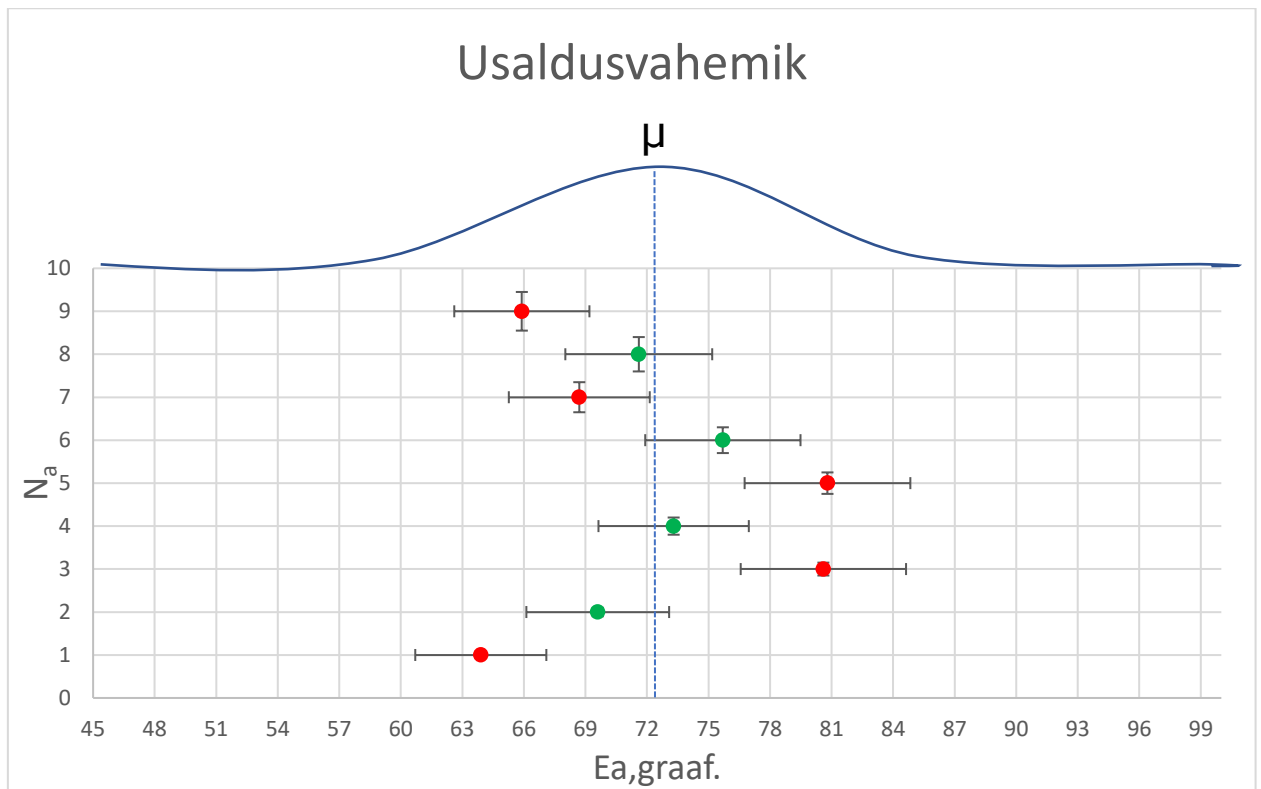
Korduvus või kokkulangevus on sama operaatori poolt, sama seadme abil või samades tingimustes teatud aja jooksul tehtud korduvate mõõtmiste varieeruvus. Kokkulangevus näitab, kui hästi suudab antud seade muutumatutes tingimustes tulemusi taasesitada. [40]

Kokkulangevuse piir on väärtus, mis ei ületa samades tingimustes saadud tulemuste erinevuse absoluutväärtust 95%-lise usaldustõenäosuse korral. [41]

Usaldustõenäosus on tõenäosus, et saadud katseandmeid võib antud katsetingimustes pidada usaldusväärseteks. Usaldustõenäosuse väärtus määratakse saadud tulemuste põhjal. [42] Õppeprotsessis, eksperimentaalse praktika puhul, võetakse usaldusvahemikuks 95%. [43]

Usaldustõenäosuse seotud vahemikku nimetatakse **usaldusvahemikuks**. Kui usaldustõenäosus on 95%, siis usaldusvahemik on võrdne 5%. [44]

Mida laiem on antud tõenäosuse taseme usaldusvahemik, seda madalam on valitud andmete „usalduse“ tase ja vastupidi. Valitud keskmise väärtuse lai usaldusvahemik näitab, et see ei kajasta täpselt keskmist väärtust tervikuna. Selle põhjuseks võib olla suure hajuvuse tõttu ebapiisav andmemah. Teisisõnu, mida väiksem on usaldusvahemik, seda usaldusväärsem on valimi hinnang. [44]



Joonis 3.11 Usaldusvahemikku kuuluv aktivatsioonienergia

Kus:

- N_a – katse järjekorranumber;
- $E_{a, \text{graaf.}}$ – graafiliselt leitud aktivatsioonienergia, kJ/mol;
- μ – aktivatsioonienergia keskmine väärtus.

Antud graafikul näitab punktiirjoon kõigi 9 katse jaoks arvutatud keskmist aktivatsioonienergiat:

$$E_{a, \text{kesk}} = \frac{63,9 + 69,6 + 80,6 + 73,3 + 80,8 + 75,7 + 68,7 + 71,6 + 65,9}{9} = 72,2 \text{ kJ/mol}$$

Punktid, mis ei kuulu usaldusvahemikku, on märgitud punasega. Punktid, mis kuuluvad 5%-lisse usaldusvahemikku, on märgitud rohelisega.

Aktivatsioonienergia keskmine väärtus arvutatakse vastavalt vahemikku kuuluvatele andmetele ja seda väärtust kasutatakse laborimetoodikas antud katse tegeliku väärtusena:

$$E_{a, \text{kesk}} = \frac{71,6 + 75,7 + 73,3 + 69,6}{4} = 72,5 \text{ kJ/mol}$$

JÄRELDUS

Kineetika määramise seade nägi ette analüüside seeria läbiviimist, et määrata õpitingimustes laboriseadmetel etalon aktivatsioonenergia. Optimaalne korduste arv oli 15 katset. Töö käigus tuvastati puudusi seadme töös ja katse läbiviimises, mille tõttu võeti töötlemiseks vaid 9 analüüsi.

Katseandmete töötlemisel leiti iga katse aktivatsioonenergia, mida omakorda võrreldi arvutuslikuga. Võrdlemise käigus selgus, et arvutuslik aktivatsioonenergia on alati väiksem kui katseline. See on tingitud asjaolust, et 25 °C juures arvutuslike ja katseliste kiiruskonstantide väärtused erinevad olulisel määral. Sama trendi 45 °C juures ei täheldatud. Seda nähtust võib seletada tiitrimise, proovide võtmise või proovi ettevalmistamise ebatäpsusega. Kuna kiiruskonstandid leitakse katseandmete põhjal, kasutades sirgete kaldenurka graafikul, annab iga väiksempi kõrvalekalle nihke ja sellele vastavalt ka vea. Sirgjoone kaldenurga tangens graafikul 25 °C juures on palju väiksem kui 45 °C juures, mis seletab suuremat tundlikkust katse täpsuse suhtes.

Teatmeallika andmete puudumise tõttu leiti artikkel etüülatsetaadi happelise hüdroolüüsi läbiviimiseks sarnastes tingimustes. Artiklist võetud aktivatsioonenergiat (70,9 kJ/mol) võrreldi saadud katseandmetega. Absoluutse ja suhtelise vea arvutamisel selgus, et kuni 10%-lise mõõteveaga vahemikku kuulub vaid 7 katset.

Kokkulangevuse analüüsis koostati empiirilisel leitud aktivatsioonenergia põhjal graafik usaldusvahemikuga (5%), millest järeldub, et keskmist aktivatsioonenergiat on võimalik arvutada 4 katse põhjal, mis moodustab 72,5 kJ/mol. Rahuldavat ja usaldusväärset tulemust toetab asjaolu, et hüdroolüüsireaktsioonide lubatud vahemik on 50-100 kJ/mol.

Tehtud töö põhjal võib suure usaldusväärusega väita, et saadud väärtust võib kasutada etalonväärtusena ja rakendada üliõpilastele mõeldud metoodikajuhendis.

KOKKUVÕTE

Käesoleva töö eesmärgiks oli töötada välja õppeaines „Füüsikaline keemia“ uus metoodikajuhend Virumaa kolledži üliõpilastele „Keemiatehnoloogia“ õppekava raames. Tööetapid hõlmasid praktilist tutvumist keemilise kineetikaga, PHYWE seadme uurimist koos edasise täiustamisega, saadud andmete töötlemist koos nende rahuldatuse ja usaldusväarsuse hindamisega ning metoodikajuhendi koostamist üliõpilastele.

Laboriseadmete uurimisel tehti järgmised täiendused: automaatsete pipettide kasutamine tavapärase graduateeritud pipettide asemel; tiitrimise ajal automaatseks segamiseks magnetsegisti paigaldamine; fiksaanalist lahuste kasutamine naatriumhüdrosiidi ja vesinikkloriidhappe lahuste maksimaalselt täpse kontsentratsiooni saamiseks.

Samuti tuvastati katsete tegemisel lõpptulemust ja viga mõjutavad tegurid. Elektrooniline termomeeter asendati laboratoorse elavhõbedatermomeetriga, kuna näitude ebatäpsus ületas 2 °C, mis ei ole arvutustes lubatud. Automaatpipettide kasutuselevõtuga tekkis vajadus kalibreerimise järele. Tuvastatud raskuste tõttu tekkisid katsete käigus ebastabiilsed tingimused, mille tulemuseks olid tulemuste suur erinevus.

Praktilise osa lõpus saavutati kõik eesmärgid, nimelt: viidi läbi rida katseid, mille põhjal koostati graafikud koos edasiste arvutustega; määrati tulemuste mõõtevead ja kokkulangevuse, mille põhjal leiti aktivatsioonienergia etalonväärtus; tehtud töö põhjal koostati metoodikajuhend üliõpilastele, mis sobib rakendamiseks õppeprotsessis teoreetiliste teadmiste praktiliseks omandamiseks.

Kokkuvõttes võib lõputööd lugeda rahuldavaks, kuna saadud tulemused jäävad lubatud vea piiridesse ja neid toetavad usaldusväärsed allikad.

Kuna seade on multifunktsionaalne, on sellel potentsiaali edasiseks arenguks, uurides sellel järgmised meetodid: hüdrolüüsi reaktsiooni järjekorra määramine või reaktsiooni kiiruse sõltuvuse määramine temperatuurist.

SUMMARY

The topic of this thesis is related to the subject of Physical Chemistry, or rather to its section – Chemical Kinetics. This section of Physical Chemistry studies the patterns of chemical reactions over time, the dependence of these patterns on external conditions, as well as the mechanisms of chemical transformations.

This topic of the thesis is relevant because Virumaa College has new equipment that needs to be introduced into the curriculum.

The purpose of this work was to develop a new methodological guide for students on the subject "Physical Chemistry" within the framework of the curriculum "Chemical Technology". To make a laboratory instruction for this, it is necessary to: familiarize yourself with the device; conduct a series of experiments; process the results; perform calculations and analyze the reliability of the results.

During the experiments, the laboratory equipment was improved as follows: automatic pipettes were used instead of the usual graduated ones; a magnetic stirrer was installed for automatic mixing during titration; FIXANAL solutions (standard-titres) were used to obtain the most accurate concentration of solutions.

At the end of the practical part, all the goals were achieved, namely: a series of experiments were conducted, on the basis of which graphs with further calculations were constructed; errors and convergence of the results were determined, on the basis of which the reference value of the activation energy of 72.5 kJ/mol was found. The satisfaction and reliability of the result is supported by the fact that the permissible range of hydrolysis reactions is 50-100 kJ/mol.

Based on the results obtained, a methodological guide for students was compiled, suitable for introduction into the educational process for mastering theoretical knowledge in a practical way.

As a result, the thesis can be considered satisfactory, since the results obtained remain within the permissible margin of error and are supported by reliable sources.

KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] П. Колинко, „nsu.ru,” Министерство образования и наук России, 2013. [Võrgumaterjal]. Available: <https://is.gd/5wzdaQ>. [Kasutatud 15 март 2023].
- [2] Новгородцева, „didacts.ru,” 2011. [Võrgumaterjal]. Available: <https://didacts.ru/slovari/pedagogika-s-metodikoi-prepodavaniya-specialnyh-disciplin.html>. [Kasutatud 15 март 2023].
- [3] Studwood, Studwood, 2010. [Võrgumaterjal]. Available: <https://studwood.net/2448683/pedagogika/zaklyuchenie#170>. [Kasutatud 16 март 2023].
- [4] Archimedes, „Archimedes,” декабрь 2015. [Võrgumaterjal]. Available: <https://is.gd/ovhtgT>. [Kasutatud 15 март 2023].
- [5] В. Чернега, „cyberleninka,” 2008. [Võrgumaterjal]. Available: <https://cyberleninka.ru/article/n/unifikatsiya-sostavleniya-metodicheskikh-ukazaniy-po-vypolneniyu-laboratornyh-rabot-v-tehnicheskikh-vuzah/viewer>. [Kasutatud 15 март 2023].
- [6] Пархачев, „unn.ru,” 2015. [Võrgumaterjal]. Available: http://www.unn.ru/books/met_files/labpract.pdf. [Kasutatud 22 март 2023].
- [7] Studme, „Studme,” 2014. [Võrgumaterjal]. Available: https://studme.org/314726/pedagogika/laboratornyy_praktikum_raznovidnost_zanya_tiya. [Kasutatud 22 март 2023].
- [8] Хацринова, „cyberleninka.ru,” 2012. [Võrgumaterjal]. Available: <https://cyberleninka.ru/article/n/laboratornye-raboty-v-inzhenernom-vuze-kak-sredstvo-razvitiya-motivatsii-poznavatelnoy-deyatelnosti-studentov/viewer>. [Kasutatud 22 март 2023].
- [9] Духанин, „dump.vstu.ru,” 2015. [Võrgumaterjal]. Available: https://dump.vstu.ru/files/storage/Kafiedry/FAKhP/1_Ochnaya_forma/Napravlenie_b_akalavriata_18.03.01_Himicheskaya_tehnologiya/Fizicheskaya_himiya/Uchebno-metodicheskaya_literatura/Praktikum_po_FH_Termodinamika.pdf. [Kasutatud 22 март 2023].
- [10] Островский, Справочник химика и технолога, Санкт-Петербург, 2004.
- [11] Studme, „Studme,” 2014. [Võrgumaterjal]. Available: https://studme.org/80890/tovarovedenie/poryadok_reaktsii. [Kasutatud 15 март 2023].
- [12] Х. кинетика, „view.officeapps.live.com,” 2010. [Võrgumaterjal]. Available: <https://is.gd/QoKKv1>. [Kasutatud 28 март 2023].
- [13] C. Learner, „Zero-order Reaction,” 2015. [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.chemistrylearner.com/order-of-reaction/zero-order-reaction>. [Kasutatud 28 март 2023].

- [14] „Химическая кинетика,” moodle.kstu.ru, 2011. [Võrgumaterjal]. Available: <https://moodle.kstu.ru/mod/book/tool/print/index.php?id=27040#ch6369>. [Kasutatud 30 март 2023].
- [15] Левченков, „Физическая и коллоидная химия,” 2005. [Võrgumaterjal]. Available: http://www.physchem.chimfak.sfedu.ru/Source/PCC/Kinetics_2.htm. [Kasutatud 17 март 2023].
- [16] Жирякова, „chem.msu.su,” 2015. [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.chem.msu.su/rus/teaching/roschina/phys3/kinetika-2015.pdf>. [Kasutatud 17 март 2023].
- [17] Дорофеева, „com.ivanovo.ac.ru,” 2014. [Võrgumaterjal]. Available: http://com.ivanovo.ac.ru/files/lyceum/khimiya_04.pdf. [Kasutatud 17 март 2023].
- [18] hemi.nsu.ru, „Термохимия,” 2010. [Võrgumaterjal]. Available: <http://www.hemi.nsu.ru/ucheb213.htm>. [Kasutatud 17 март 2023].
- [19] Умрихин, „Физическая химия,” 2018. [Võrgumaterjal]. Available: <https://is.gd/SdcQm8>. [Kasutatud 17 март 2023].
- [20] Orgchem, „Теоретические основы,” 2012, [Võrgumaterjal]. Available: https://orgchem.ru/chem1/p6_12.php. [Kasutatud 17 март 2023].
- [21] Itchem, „Теория переходного состояния,” 2010. [Võrgumaterjal]. Available: http://itchem.ru/teoriya_perehodnogo_sostoyaniya_ak. [Kasutatud 17 март 2023].
- [22] Левченков, „Физическая и коллоидная химия,” 2005. [Võrgumaterjal]. Available: http://www.physchem.chimfak.sfedu.ru/Source/PCC/Kinetics_4.htm. [Kasutatud 17 март 2023].
- [23] „Исследование скорости реакции,” декабрь 2021. [Võrgumaterjal]. Available: <https://shamrin.ru/issledovanie-skorosti-reaktsii-schelochnogo-gidroliza-etilatsetata-datchikom-elektroprovodnosti/>. [Kasutatud 29 март 2023].
- [24] J. Clark, „Acid Catalyzed Hydrolysis of Esters,” 2004. [Võrgumaterjal]. Available: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Organic_Chemistry\)/Esters/Reactivity_of_Esters/Acid_Catalyzed_Hydrolysis_of_Ester_s#:~:text=a%20typical%20ester.-,The%20mechanism%20for%20the%20hydrolysis%20of%20ethyl%20ethano.](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Supplemental_Modules_(Organic_Chemistry)/Esters/Reactivity_of_Esters/Acid_Catalyzed_Hydrolysis_of_Ester_s#:~:text=a%20typical%20ester.-,The%20mechanism%20for%20the%20hydrolysis%20of%20ethyl%20ethano.) [Kasutatud 17 апрель 2023].
- [25] PeakTech, „Digital-Thermometer,” 2021. [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.peaktech.de/uk/PeakTech-P-5110-Digital-Thermometer-K-Type-50-...-13000C/P-5110>. [Kasutatud 14 март 2023].
- [26] Labotal, „HEI-PLATE MiX'n'HEAT CORE,” 2021. [Võrgumaterjal]. Available: <https://labotal.co.il/product/heidolph-mr-hei-standard-magnetic-stirrer-with-heating/>. [Kasutatud 14 март 2023].
- [27] Heidolp, „Hei-PLATE Mix 'n' Heat Core,” 2021. [Võrgumaterjal]. Available: <https://is.gd/IFC5LO>. [Kasutatud 14 март 2023].
- [28] Sartorius, „sartogasm.ru,” 2018. [Võrgumaterjal]. Available: <https://is.gd/XzdC7E>. [Kasutatud 14 март 2023].

- [29] Alphaslabs, „Sartorius Biohit,” 2022. [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.alphaslabs.co.uk/lh-729090>. [Kasutatud 14 март 2023].
- [30] jointlab, „LAUDA Alpha series immersion thermostat,” 2022, [Võrgumaterjal]. Available: <https://jointlab.com/gb/immersion-thermostats/395-alpha-series-immersion-thermostat.html>. [Kasutatud 14 март 2023].
- [31] Nichiryo, „About Pipettes,” Nichiryo, 2017. [Võrgumaterjal]. Available: <https://is.gd/tQoFCE>. [Kasutatud 16 март 2023].
- [32] BiteSizeBio, „Performing Pipette Calibration Yourself,” октябрь 2021. [Võrgumaterjal]. Available: <https://bitesizebio.com/40766/performing-pipette-calibration-yourself/>. [Kasutatud 16 март 2023].
- [33] T. Company, „ISO 8655 Procedures,” 2022. [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.pipettes.com/calibration-services/quality-program/iso-8655>. [Kasutatud 16 март 2023].
- [34] Curtis, „Comparing Calibration Technologies,” 2018. [Võrgumaterjal]. Available: https://www.artel.co/learning_center/comparing-technologies-for-pipette-calibration/. [Kasutatud 15 апрель 2023].
- [35] CurricuLab, „Reaction rate and activation energy,” 2022. [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.curriculab.de/content/616596f0454b1b0003d88a42/60c85132c4061bbeada0f265>. [Kasutatud 16 март 2023].
- [36] Н. Барон, Краткий справочник физико - химических величин, 1974.
- [37] Элементы, „Погрешности экспериментальных результатов,” 2018. [Võrgumaterjal]. Available: <https://elementy.ru/LHC/HEP/study/errors>. [Kasutatud 22 март 2023].
- [38] „Основы и методы аналитической химии,” 2017. [Võrgumaterjal]. Available: <https://is.gd/LpexLp>. [Kasutatud 31 март 2023].
- [39] H. Sadek, „Hydrolysis of ethyl acetate in hydrochloric acid solutions containing mannitol,” 1957. [Võrgumaterjal]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/recl.19570761004>. [Kasutatud 16 март 2023].
- [40] MovieCultists, „Why is repeatability important in measurement?,” 2018. [Võrgumaterjal]. Available: <https://moviecultists.com/why-is-repeatability-important-in-measurement>. [Kasutatud 11 апрель 2023].
- [41] Chempedia, „BigChemicalEncyclopedia,” 2000. [Võrgumaterjal]. [Kasutatud 11 апрель 2023].
- [42] Кравченко, „Методы обработки результатов измерений,” 2011. [Võrgumaterjal]. Available: https://web.archive.org/web/20191005171616/http://portal.tpu.ru/departments/kafedra/tief/method_work/method_work2/lab1/LabsMechMolecFiles/obrabotka.pdf. [Kasutatud 11 апрель 2023].
- [43] ISO.ORG, „Essential oils — Determination of ester value,” ISO, 2001. [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.iso.org/standard/28590.html>. [Kasutatud 11 апрель 2023].

- [44] Loginom, „Доверительный интервал,“ 2015. [Võrgumaterjal]. Available: <https://wiki.loginom.ru/articles/confidence-interval.html>. [Kasutatud 11 апрель 2023].
- [45] С. Балабанова, „Определение энергии активации реакции в растворе,“ 2013. [Võrgumaterjal]. Available: <http://irbis.bti.secna.ru/doc3/2013-09.pdf>. [Kasutatud 20 прель 2023].
- [46] Ц. у. АлтГУ, „Абсолютная и относительная погрешность,“ 2020. [Võrgumaterjal]. Available: <https://is.gd/z0SKo2>. [Kasutatud 31 март 2023].
- [47] 1Козлов, „1nsu,“ 1Козлов, 1 январь 2013. [Võrgumaterjal]. Available: <https://nsu.ru/xmlui/bitstream/handle/nsu/712/%D0%A5%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B0%D1%8F%20%D0%BA%D0%B8%D0%BD%D0%B5%D1%82%D0%B8%D0%BA%D0%B0%20%D0%B2%20%D0%BA%D1%83%D1%80%D1%81%D0%B5%20%D1%84%D0%B8%D0%B7%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B>. [Kasutatud 15 март 2023].

LISAD

LISA 1 Ettevaatusabinõud

Ettevaatusabinõud reaktiivide ja elektroonikaseadmetega töötamisel

Keemialaboris tohib töötada ainult kinnastes, spetsiaalses kitlis, mõnel juhul kasutatakse prille, näiteks töötamisel leeliste ja hapete kontsentreeritud lahustega. Nende isikukaitsevahenditeta pole võimalik mingeid katseid alustada.

Katse ajal ei tohi lasta end segada kõrvalistest vestlustest, mis ei ole seotud katsega, kuna ohtlike ainetega töötamine nõuab tähelepanu.

Ei tohi teha järske liigutusi, joosta ega karjuda.

Töökohalt tuleb koristada ära kõik kõrvalised esemed, töökoht peab olema puhas.

Laboris peavad olema tulekustutusvahendid ja esmaabivahendid.

Leelis kuival kujul on mitteaktiivne aine, kuid lahjendatud leelis võib põhjustada põletushaavu, samuti võib soolhape olla tervisele kahjulik.

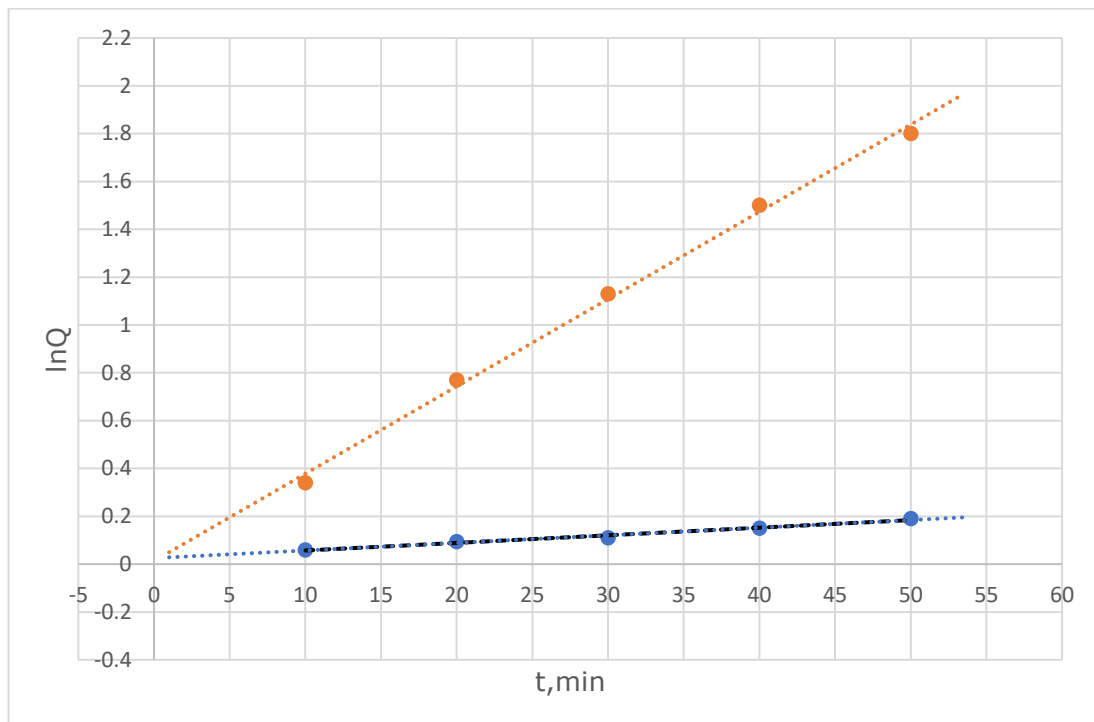
Lõputöös kasutatavate reaktiividega peab teadma:

- Tuleb töötada kinnastes ja kitlis
- Nahale sattumisel loputada koheselt puhta veega
- Kui lahus on sattunud rietele, tuleb ese kiiresti seljast ära võtta ja kontrollida, kas reaktiiv on nahale sattunud

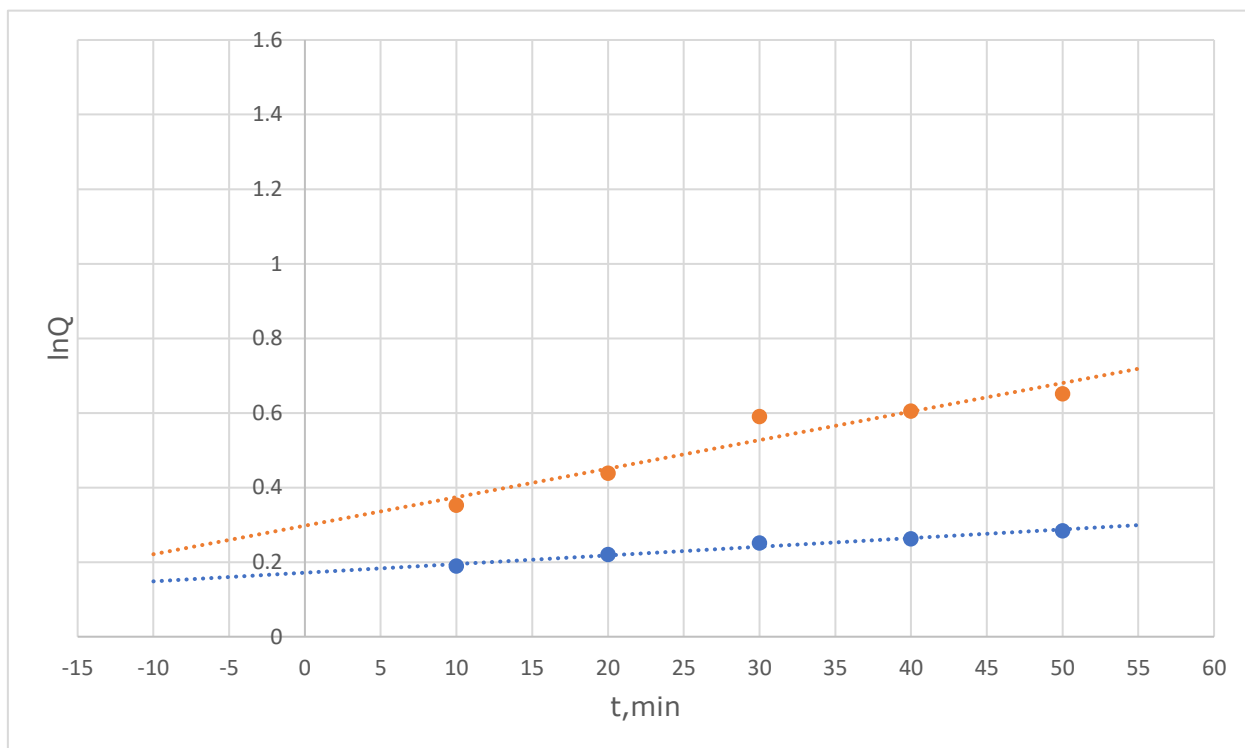
Etüülatsetaadiga töötades tuleb pidada meeles, et antud reaktiiv on tuleohtlik ja võib süttida potentsiaalsetest süüteallikatest.

Elektroonikaseadmetega töötades peab tutvuma juhendiga, et mõista nende tööpõhimõtet ja vältida kahjustamist.

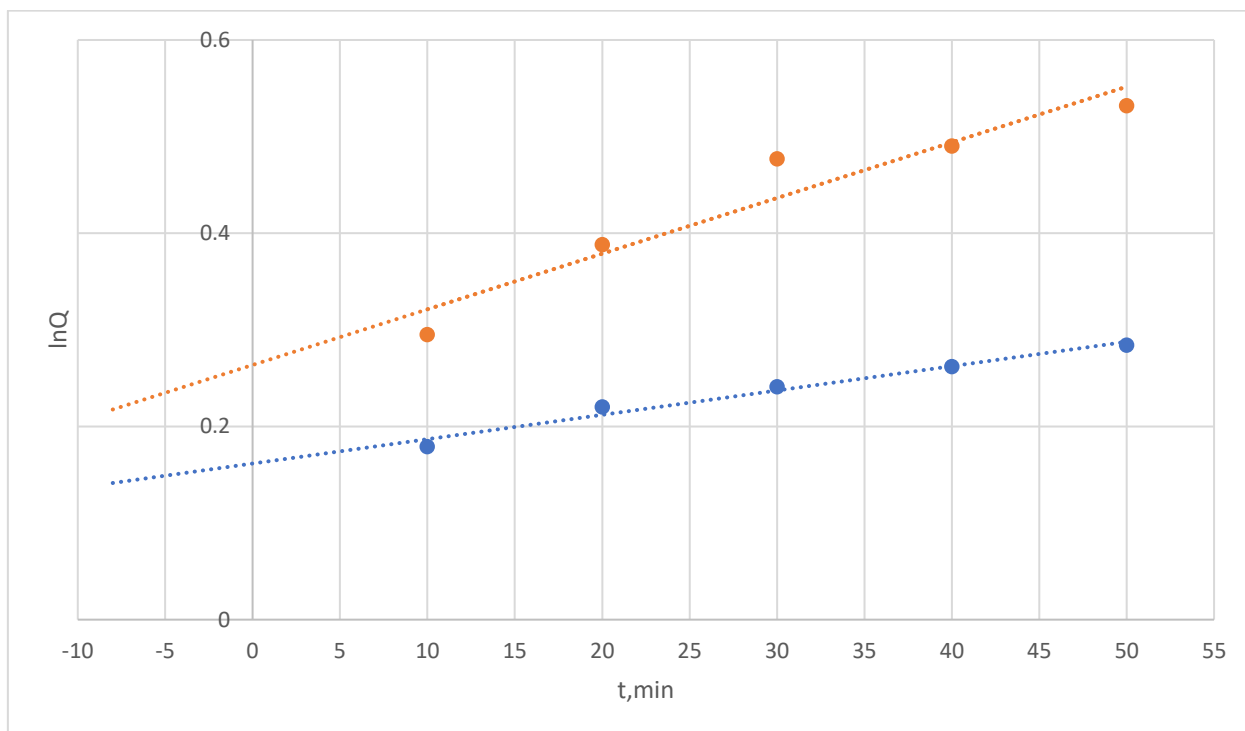
LISA 2 Reaktsioonikiiruse konstantide määramine katses 1



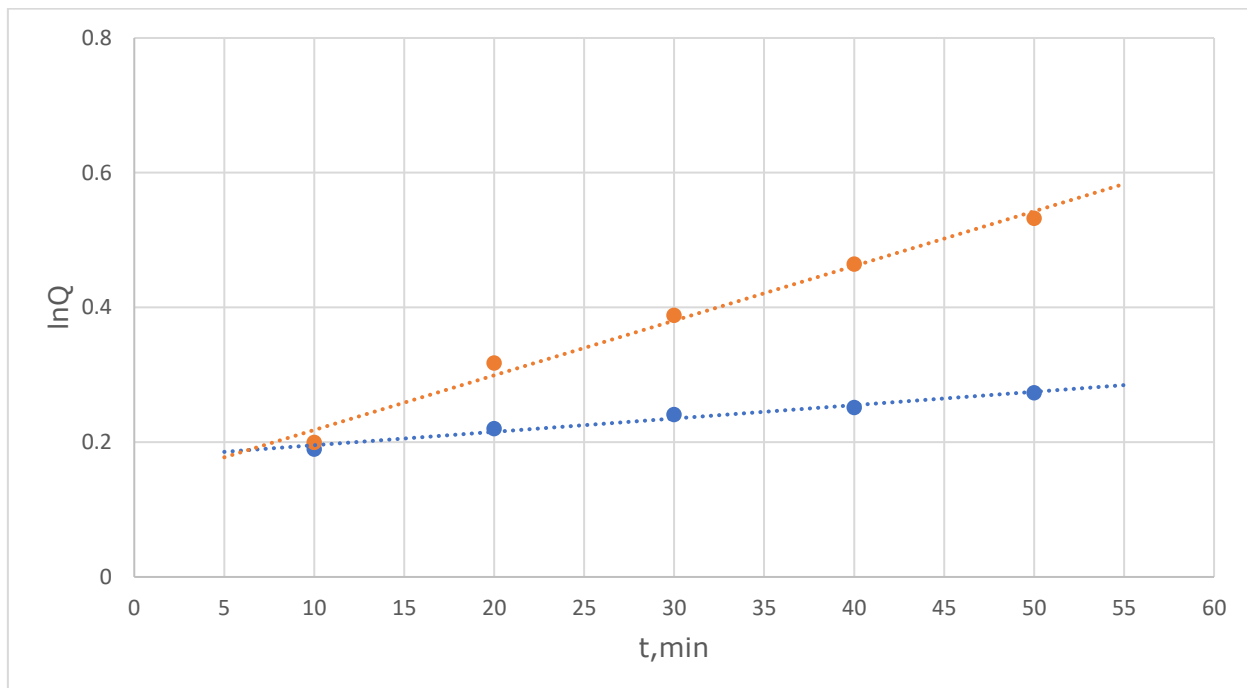
LISA 3 Reaktsioonikiiruse konstantide määramine katses 2



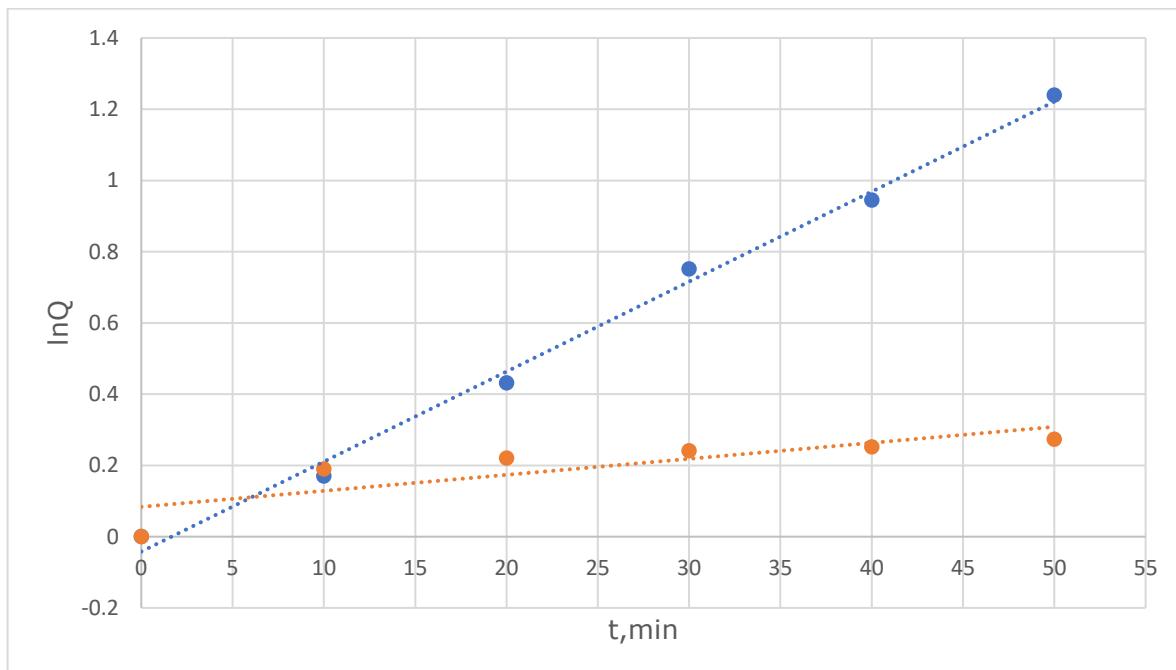
LISA 4 Reaktsioonikiiruse konstantide määramine katses 3



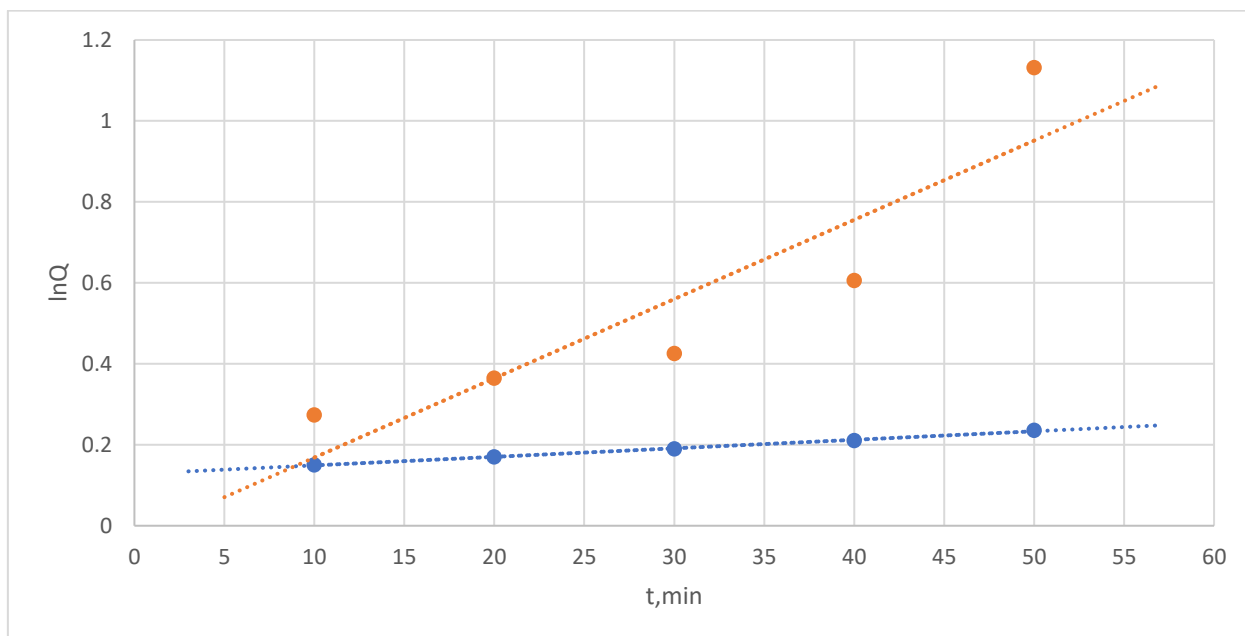
LISA 5 Reaktsioonikiiruse konstantide määramine katses 4



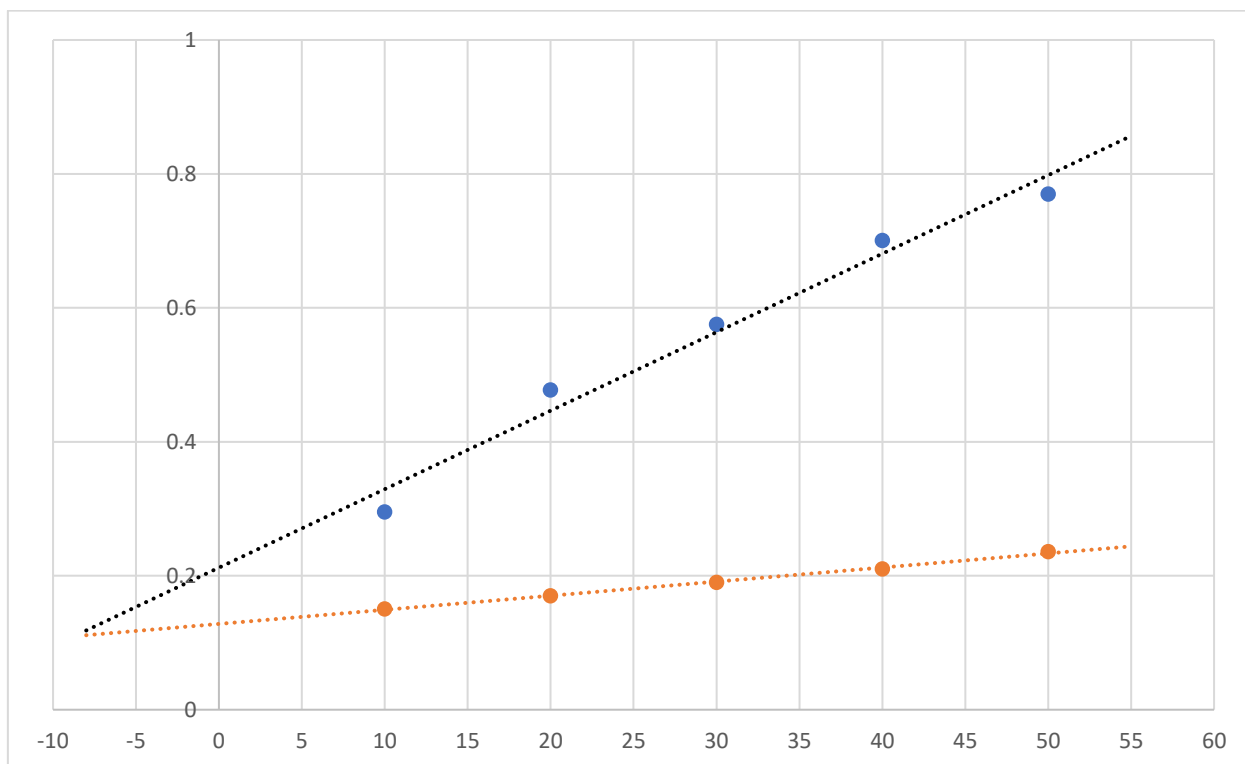
LISA 6 Reaktsioonikiiruse konstantide määramine katses 5



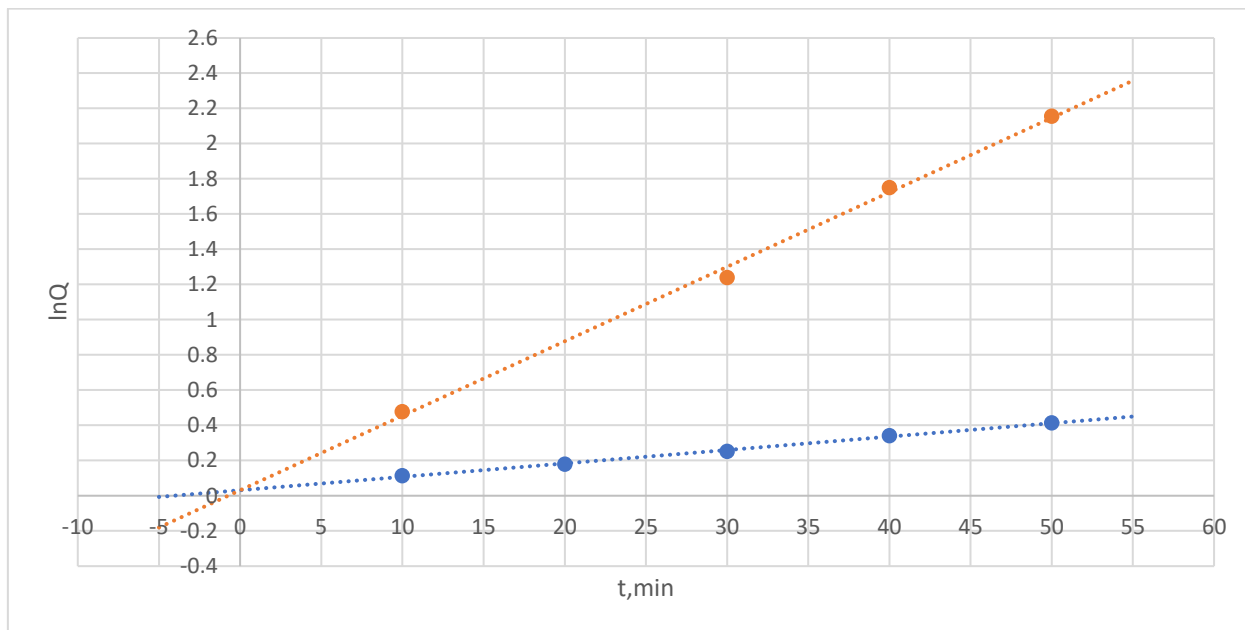
LISA 7 Reaktsioonikiiruse konstantide määramine katses 6



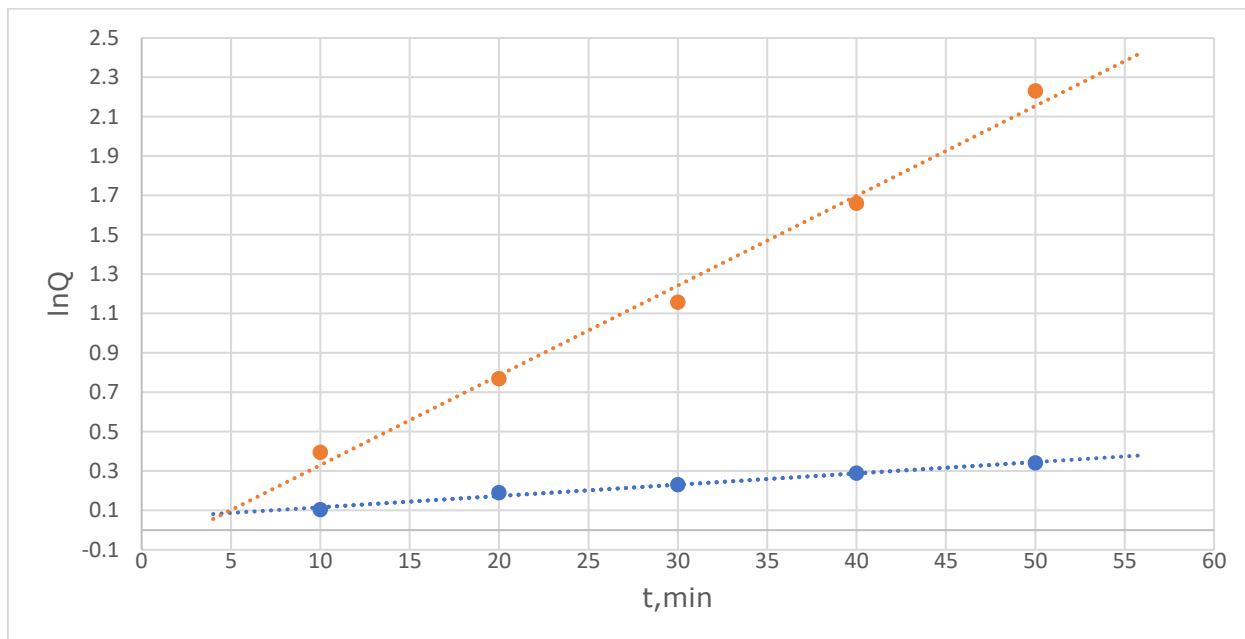
LISA 8 Reaktsioonikiiruse konstantide määramine katses 7



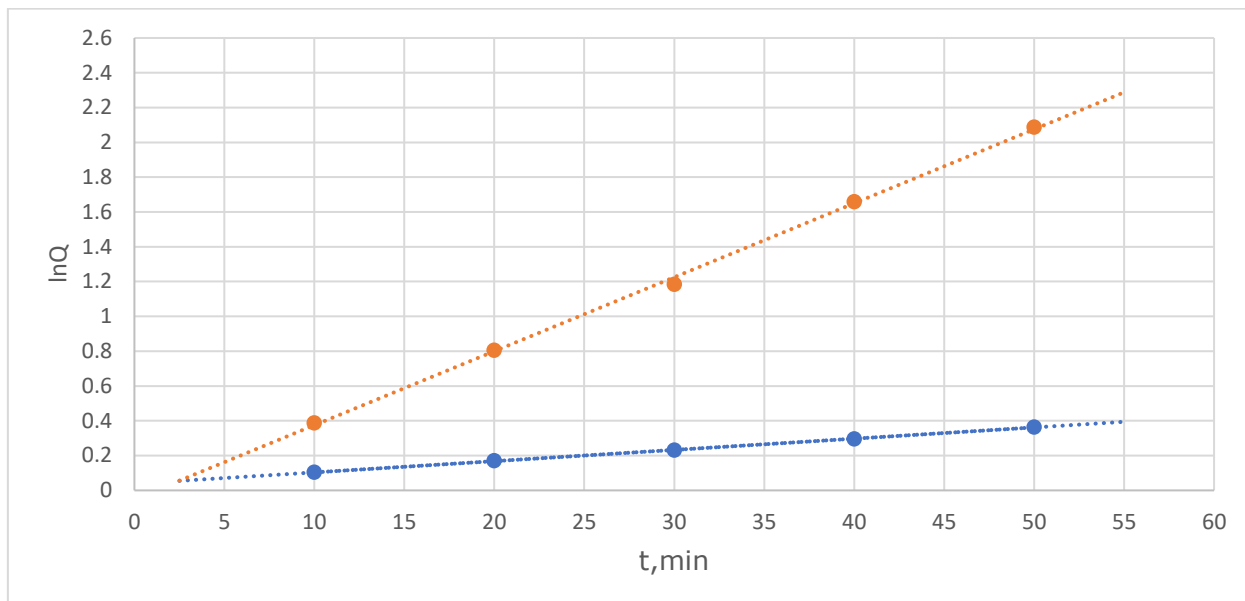
LISA 9 Reaktsioonikiiruse konstantide määramine katses 8



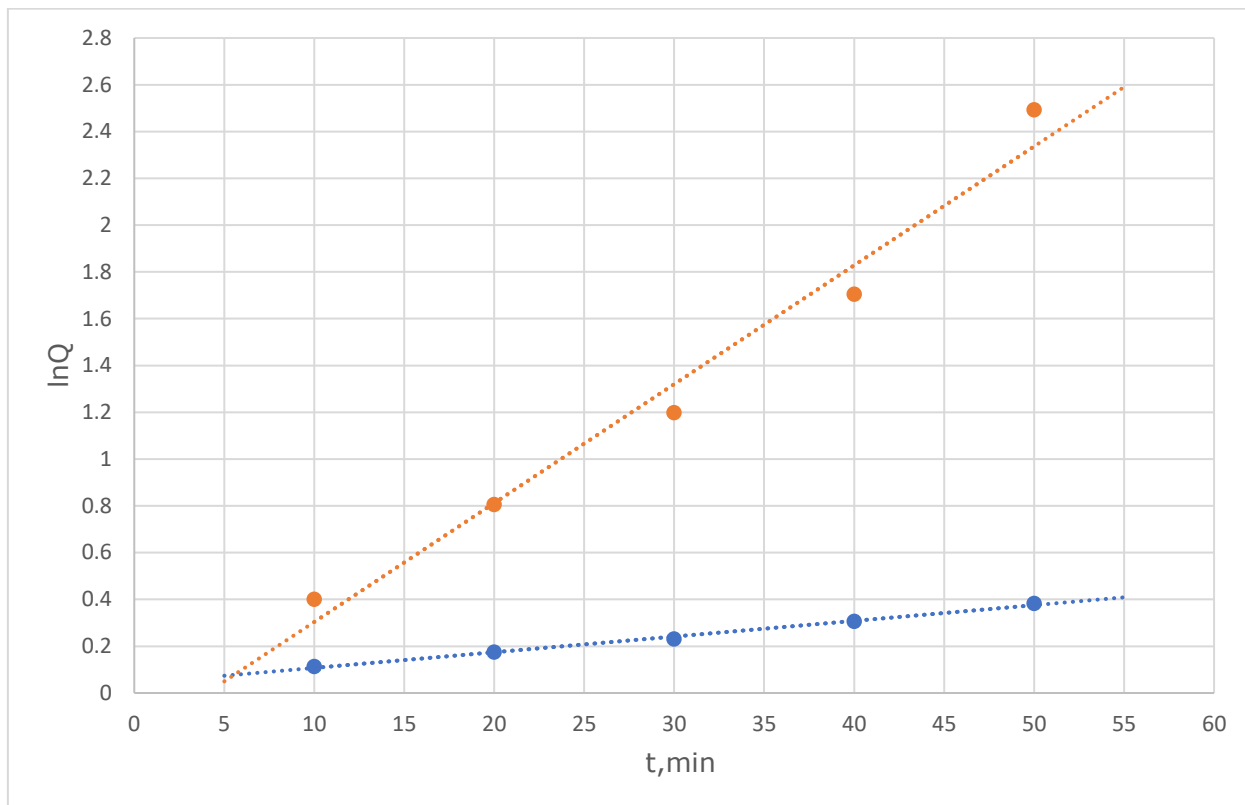
LISA 10 Reaktsioonikiiruse konstantide määramine katses 9



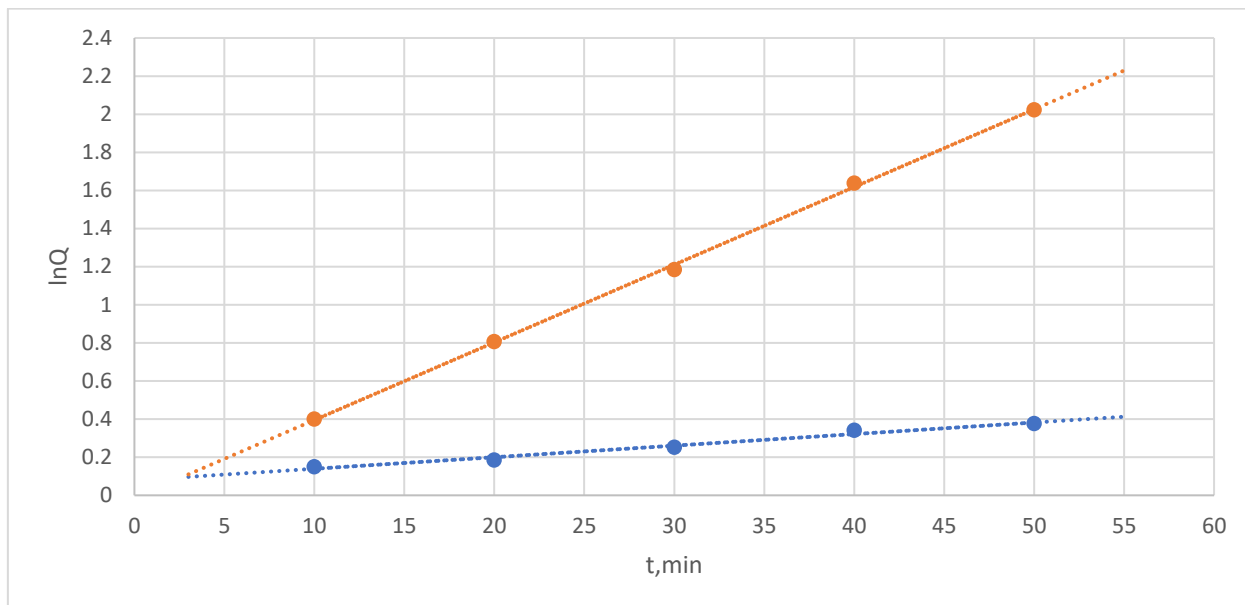
LISA 11 Reaktsioonikiiruse konstantide määramine katses 10



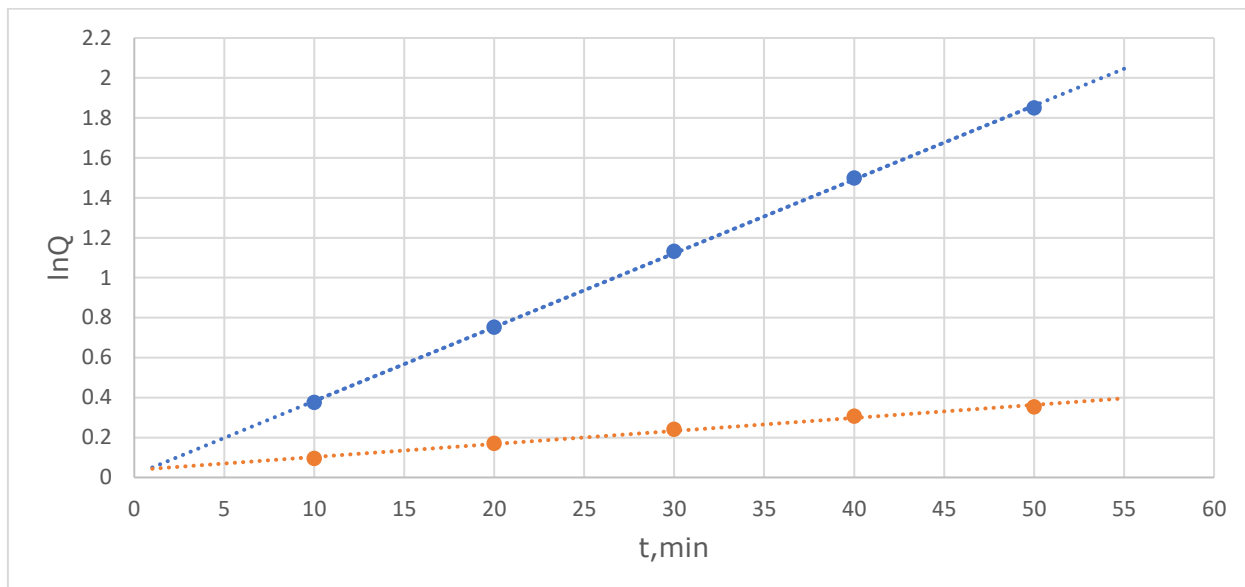
LISA 12 Reaktsioonikiiruse konstantide määramine katses 11



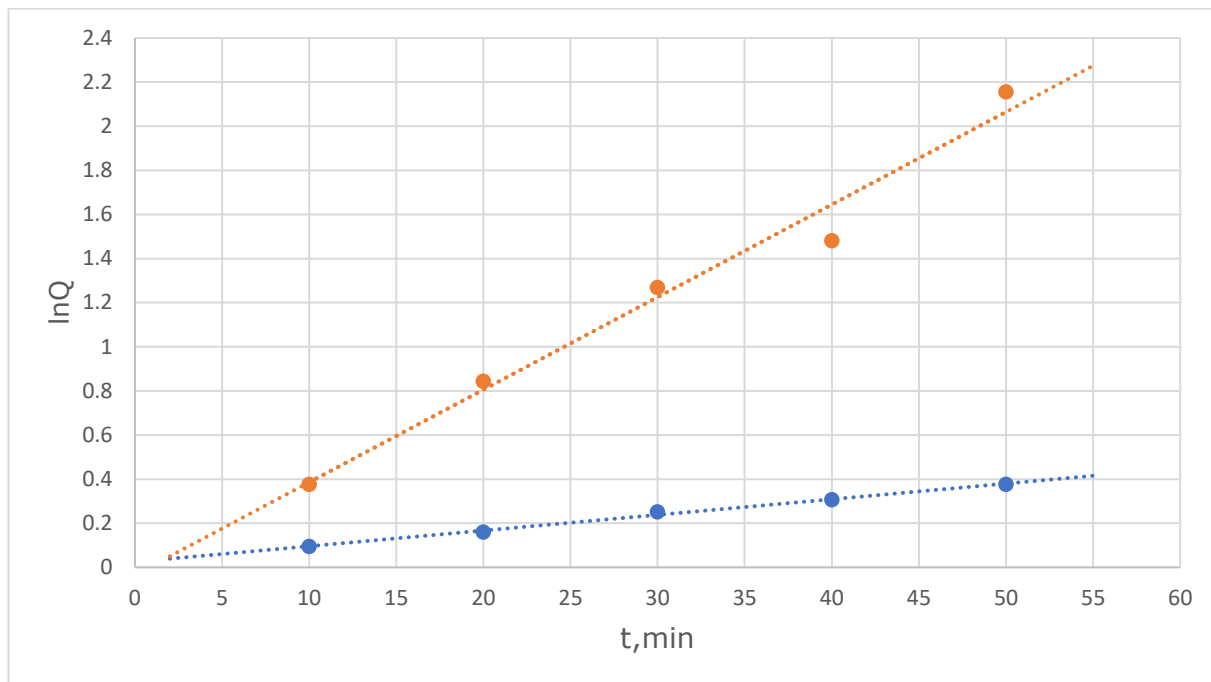
LISA 13 Reaktsioonikiiruse konstantide määramine katses 12



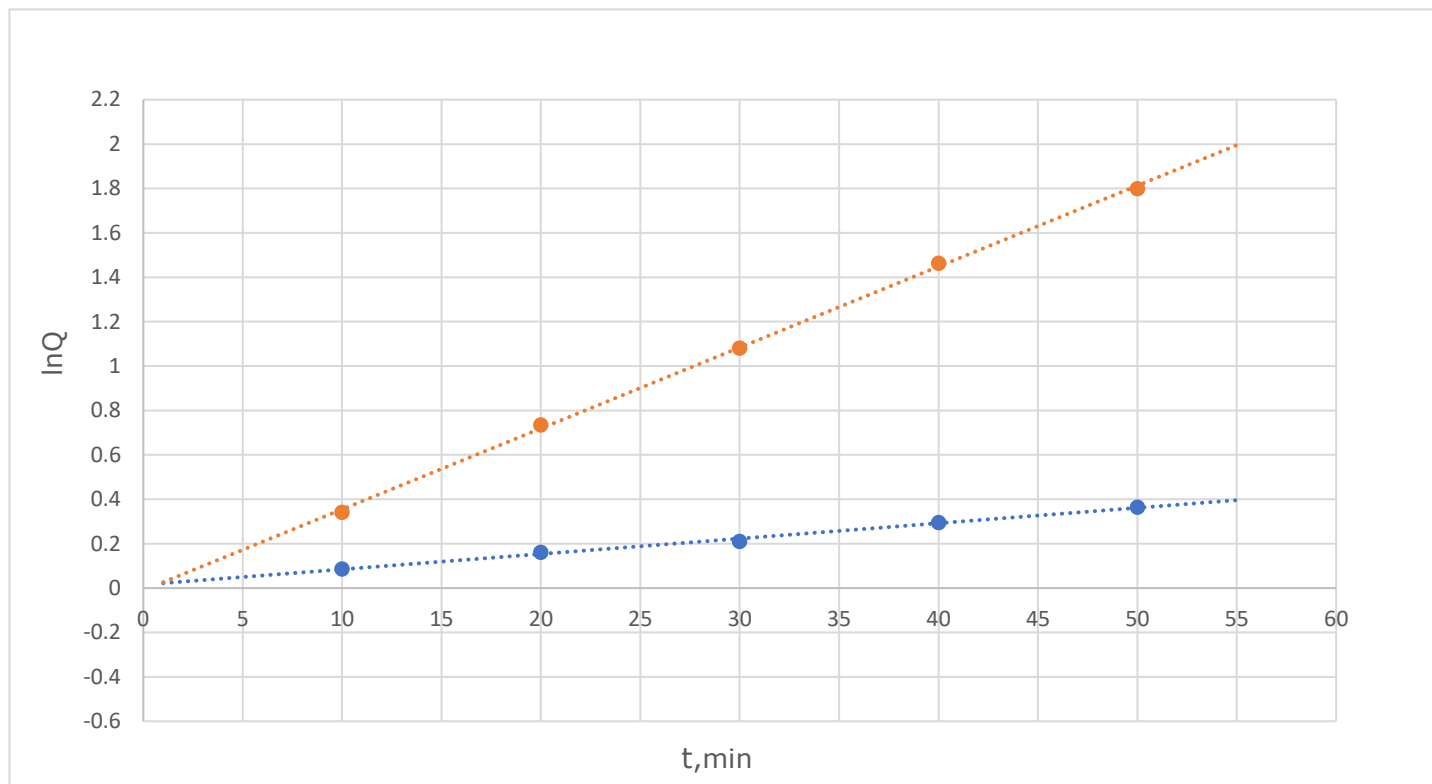
LISA 14 Reaktsioonikiiruse konstantide määramine katses 13



LISA 15 Reaktsioonikiiruse konstantide määramine katses 14



LISA 16 Reaktsioonikiiruse konstantide määramine katses 15



LISA 17 laboratoorne tööjuhend „Estri happelise hüdroolüüsi kineetika uurimine“

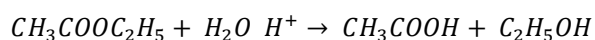
Laboratoorne töö

„Estri happelise hüdroolüüsi kineetika uurimine“

Töö eesmärk: saada eksperimentaalselt äädikhappe-etüüleetri happelise hüdroolüüsi reaktsiooni kineetilised seaduspärasused, määrata hüdroolüüsi reaktsiooni kiiruskonstandi väärtus graafilise meetodi abil, arvutada aktiveerimisenergia.

I. Teooria

Estrite hüdroolüüs on näide homogeensest katalüütilisest reaktsioonist. Happelise äädikhappe-etüüleetri happelise hüdroolüüsi reaktsiooni saab väljendada järgmise võrrandiga:



Äädikhappe-etüüleetri hüdroolüüs toimub spetsiifilise happekatalüüsi seaduspärasuse järgi ja seda katalüüsivad vesinikioonid, mistõttu hüdroolüüsi reaktsioon teostatakse happelises keskkonnas. Kuna reaktsiooni käigus tekib äädikhape, on hüdroolüüs autokatalüütiline protsess, mis raskendab reaktsiooni kulgu. Kui aga H^+ ionide algkontsentratsioon on suur, on happe kontsentratsiooni suurenemine suhteliselt väike. Selle eesmärgiga viiakse reaktsioon läbi märkimisväärse koguse tugeva happe, nt HCl, juuresolekul. Suure vee liiaga sõltub hüdroolüüsi kiirus ainult estri kontsentratsioonist, st hüdroolüüs on esimest järku reaktsioon, mille kiirust saab arvutada võrrandist:

$$-\frac{dC}{d\tau} = k(C_{\text{estri}}^0 - x) \quad (1)$$

kus C_{estri}^0 – estri algkontsentratsioon, mol/l

x – on estri kontsentratsioon, mis on reageerinud ajahetkeks τ (võrdne moodustunud äädikhappe kontsentratsiooniga), mol/l;

$(C_{\text{estri}}^0 - x)$ – estri kontsentratsioon ajahetkel τ , mol/l

Estri hüdroolüüsi reaktsiooni kiiruskonstant arvutatakse valemiga:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{\text{эфира}}^0}{C_{\text{эфира}}^0 - x} \quad (2)$$

Keemilise reaktsiooni kineetilist käitumist uuritakse peamiselt selle abil, kuidas reaktsioonikiirust mõjutavad teatavad tegurid nagu reageerivate ainete kontsentratsioon, temperatuur, rõhk, katalüsaatorite olemasolu.

Hüdroolüüsi reaktsiooni kiirust uuritakse, jälgides protsessi käigus tekkiva äädikhappe kontsentratsiooni muutusi. Selleks tiitritakse sama mahuga proovid korrapäraste ajavahemike järel täpselt määratletud kontsentratsiooniga leeliselahusega ja arvutatakse moodustunud happe kontsentratsioon eri ajahetkedel. Selleks tiitritakse sama mahuga

proovid teatud ajavahemike järel täpselt kindlaksmääratud kontsentratsiooniga leeliselahusega ja arvutatakse saadud happe kontsentratsioon erinevatel ajahetkedel. Kuna äädikhappe kogus suureneb reaktsiooni käigus pidevalt, hinnatakse protsessi kiirust tiitrimiseks kasutatava leelise koguse suurenemise järgi.

Reaktsiooni kiiruskonstandi k arvutamiseks kasutatakse võrrandit (2), asendades estri kontsentratsiooni hüdrolüüsireaktsiooni tulemusena moodustunud äädikhappe tiitrimiseks kasutatud leelise mahuga. Sellisel juhul on estri algkontsentratsioon C_{ester}^o proportsionaalne $(V_{\infty} - V_o)$ ja estri kontsentratsioon antud ajahetkel τ ($C_{ester}^o - x$) on proportsionaalne $(V_{\infty} - V_{\tau})$. Siis saab võrrandit (2) kirjutada kujul:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{ester}^o}{C_{ester}^o - x} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{(V_{\infty} - V_o)}{(V_{\infty} - V_{\tau})} \quad (3)$$

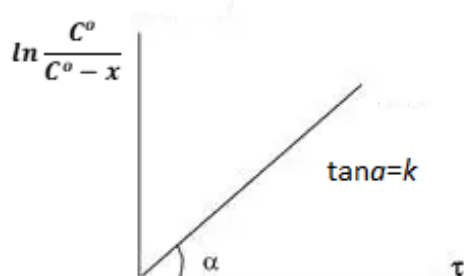
kus V_o - soolhappe tiitrimiseks kasutatud leeliselahuse kogus, ml;

V_{∞} - leeliselahuse kogus, mis kulus tiitrimiseks pärast hüdrolüüsireaktsiooni lõpetamist, ml;

V_{τ} - tiitrimiseks kasutatud leeliselahuse kogus antud ajahetkel τ , ml.

Estri hüdrolüüsireaktsioon toatemperatuuril kestab üsna kaua. Reaktsiooni täielikuks lõpetamiseks kuumutatakse reaktsioonisegu 20 minuti jooksul temperatuuril 70 ° C.

Reaktsiooni kiiruskonstandi määramiseks võib kasutada graafilist meetodit. Sel juhul määratakse reaktsioonikontsentratsiooni funktsionaalne sõltuvus ajast, mis annab graafikul sirge joone (Joonis 1). Esimest järku reaktsioonide jaoks on see funktsioon kontsentratsiooni logaritmi $\ln C$. Saadud sirgjoone kaldenurga tangensi järgi arvutatakse reaktsiooni kiiruskonstant k .



Joonis 1: kontsentratsiooni logaritmi muutus aja jooksul esimest järku reaktsiooni jaoks

Kiiruskonstandi temperatuurist sõltuvust väljendatakse Arrheniuse võrrandiga:

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

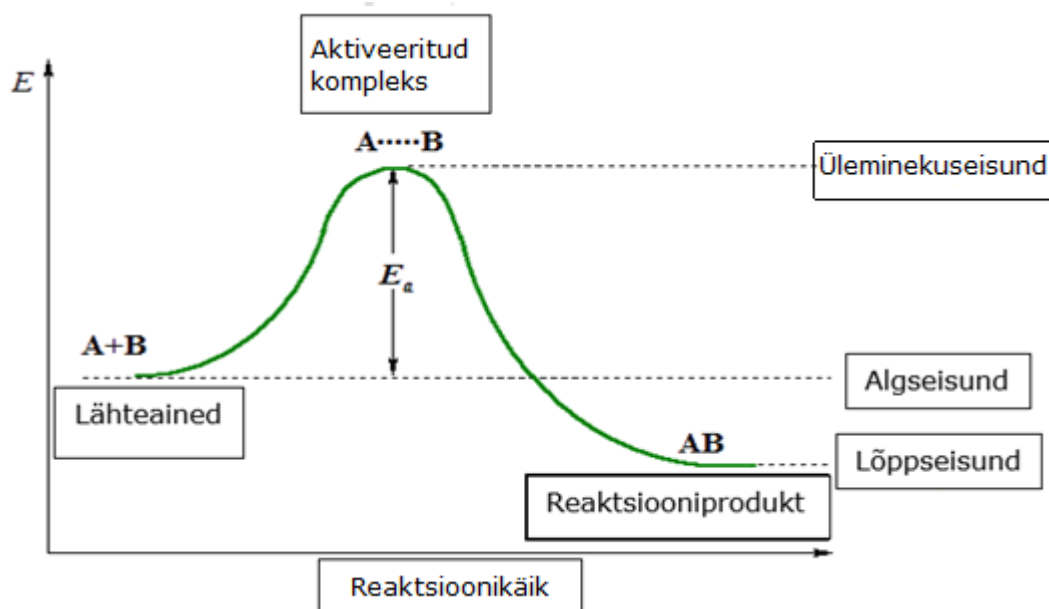
kus A - eksponendieelne kordaja (ei sõltu temperatuurist);

E_a - aktivatsioonienergia, J/mol;

R – universaalne gaasikonstant;

T – absoluutne temperatuur.

Aktivatsioonenergia E_a on empiiriliselt määratav parameeter, mis iseloomustab reaktsiooni kiiruskonstandi sõltuvust temperatuurist.



Joonis 2. Reaktsiooni energiadiagramm

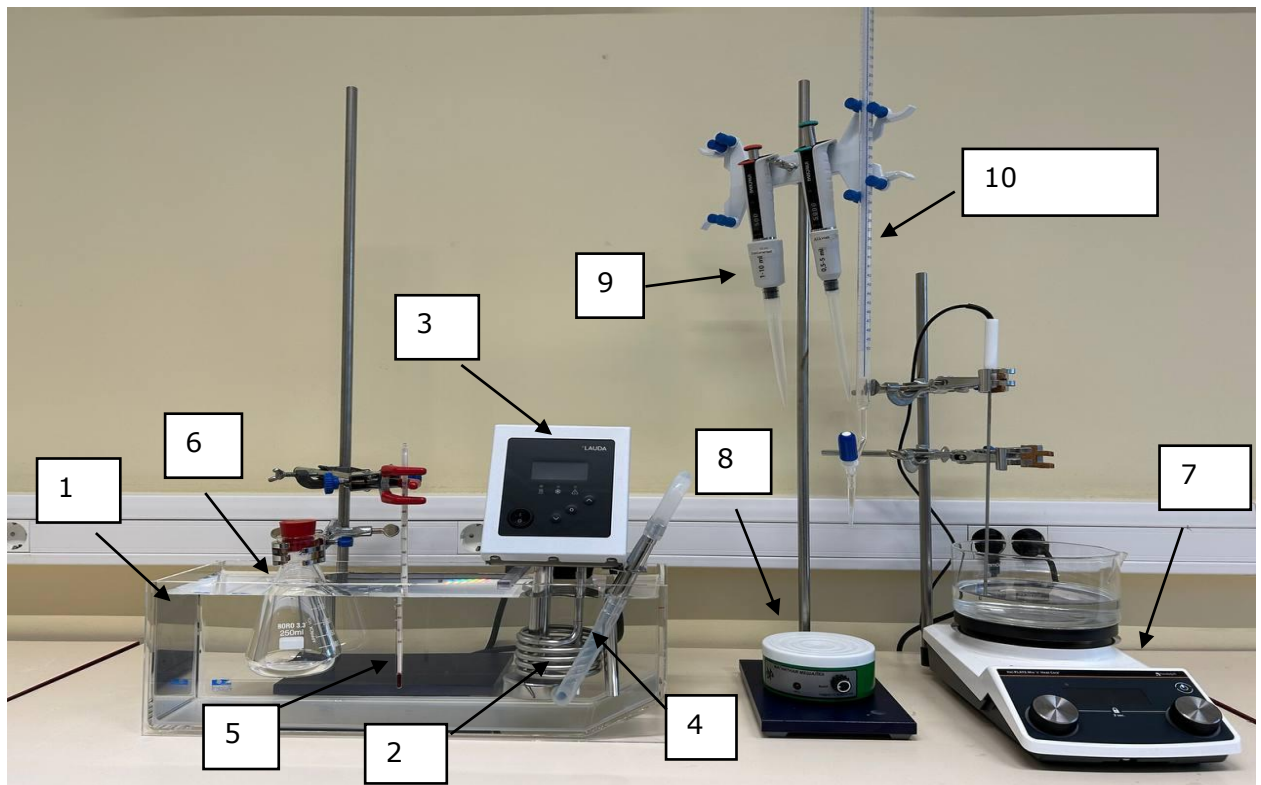
Aktivatsioonenergia on lisaenergia (arvestuses 1 mooli kohta), mis on vajalik, et algosakeste kokkupõrge põhjustaks keemilise reaktsiooni (Joonis 2). Aktivatsioonenergia sõltub reageerivate ainete olemusest ja iseloomustab reaktsiooni kiiruse muutumist temperatuurist. Mida suurem on aktivatsioonenergia, seda kiiremini suureneb reaktsiooni kiirus temperatuuri kasvades.

Kui on teada reaktsiooni kiiruskonstandid k_1 ja k_2 kahe temperatuuri T_1 ja T_2 juures, saab aktivatsioonenergia arvutada Arrheniuse valemi abil:

$$E_a = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (5)$$

II. Praktiline osa

II.1. Eksperimendiseade



Joonis 3. Laboriseade estri hüdrolüüsireaktsiooni kineetika uurimiseks

Seadme osad:

1. Termostaadi vann
2. Kütteelement
3. Infokraaniga juhtplokk
4. Tsirkulatsioonipump
5. Termomeeter
6. Kolb uuritava reaktsioonikeskkonnaga
7. Magnetsegur koos sojendi ja temperatuurianduriga
8. Magnetsegur
9. Automaatpipetid
10. Bürett

Proovide termostateerimist nõudvate protsesside ja mõõtmiste läbiviimiseks kasutatakse laboritermostaati. See koosneb lahtisest vannist (1) mahuga 5 liitrit, kuhu on paigutatud kütteelement (2) võimsusega 1,5 kW ja termomeeter (5). Vee ühtlaseks soojendamiseks on termostaadis tsirkulatsioonipump võimsusega 15 l/min. Vannist paremale on paigutatud infokraaniga juhtplokk (3). Määratud temperatuuri hoidmine toimub automaatselt. Alikvootide valimine toimub automaatpipetite abil (9), mille mahud on 5 ja 10 ml. Tiitrimiseks kasutatakse 50 ml büretti (10), mis täidetakse NaOH lahusega. Lahuse segamiseks tiitrimisel

kasutatakse magnetsegurit (8). Hüdrolüüsireaktsiooni lõpetamiseks kasutatakse kütteleemendi ja termoanduriga magnetsegurit (7).

Seadet täiendatakse järgmiste nõude ja reaktiividega:

Nõud: <ul style="list-style-type: none">• bürett, 50 ml;• mõõtekolb, 1000 ml, 2 tk;• mõõtesilinder, 100 ml;• mõõtepipett, 100 ml;• mõõtepipett, 5 ml;• Erlenmeyeri kolb, 250 ml, 12 tk;• Erlenmeyeri kolb, 100 ml;• kummikork;• keeduklaas, 250 ml, 2 tk;• kristallisaator;• lehter, d = 35 mm	Reaktiivid ja materjalid: <ul style="list-style-type: none">• HCl, fiksanaal, 1M;• NaOH, fiksanaal, 0,1M, 2 tk;• etüülatsetaat;• indikaator fenoolftaleiin;• jää;• destilleeritud vesi.
---	---

II.2. Töö teostamise meetodika

II.2.1. Ettevalmistamise osa

1. Pange seade kokku, nagu näidatud joonisel 3.
2. Täitke termostaadi vann destilleeritud veega kuni märgini.
3. Valmistage fiksanaalidest nõutava kontsentratsiooniga lahused:
 - a) 0,2M NaOH lahuse valmistamiseks kasutage kahte fiksanaali kontsentratsiooniga 0,1M ja lahjendage 1-liitrisel mõõtekolvis destilleeritud veega märkjooneni;
 - b) 1M HCl lahuse valmistamiseks kasutage fiksanaali kontsentratsiooniga 1M ja lahjendage 1-liitrisel mõõtekolvis destilleeritud veega märkjooneni.
4. Valmistage seade tiitrimiseks. Selleks loputage bürett töölahusega (0,2 M NaOH) ja täitke 0,2 M NaOH lahusega.
5. Võtke viis 250 ml tiitrimiskolbi ja igasse kolbi võtke mõõtesilindri abil 100 ml destilleeritud vett.
6. Asetage kolvid jääveega kristallisaatorisse.

II.2.2. Katse teostamine

1. Lülitage termostaat sisse ja seadke destilleeritud vee kuumutustemperatuur 25 °C.
2. Pipeteerida 100 ml 1 M vesinikkloriidhapet tühja 250 ml Erlenmeyeri kolbi.
3. Pärast seda, kui vesi termostaadis on soojenenud vajaliku temperatuurini, asetage korgiga suletud kolb happelahusega 15 minutiks termostaadivanni. (Selle aja jooksul saavutatakse termiline tasakaal vee ja happe vahel).

4. Pärast tasakaalu saavutamist lisage kolbi 5 ml etüülatsetaati (toatemperatuuril) ja käivitage samal ajal stopper. Kolb sulgege kummikorgiga, raputage korralikult vannist võtmata. Raputamiseks lödvendage kolvi kinnitust ja pärast raputamist kinnitage kolb uuesti käpas. (Hüdrolüüsireaktsiooni alguseks loetakse etüülatsetaadi lisamise hetke).
5. 10 minuti pärast võtke kolvist automaatpipetiga 5 ml alikvoot.
6. Võetud alikvoot lisage ettevalmistatud kolbi 100 ml jääveega. Reaktsiooni peatamiseks jahutage alikvoot temperatuurini ligikaudu 0 °C.
7. Lisage alikvoodiga kolbi 1–2 tilka fenoolftaleiini (lahus jääb värvituks) ja tiitrige 0,2 M NaOH lahusega, kuni ilmub nõrk roosa värv. Proovi tiitrimiseks kasutatud leelise maht vastab V_{τ} . Sisestage tiitrimise tulemus tabelisse 1.
8. Analoogselt võtke 20, 30, 40 ja 50 minuti pärast (peale reaktsiooni algust) reaktsioonisegust 5 ml mahus alikvoodid ja tiitrige 0,2 M NaOH lahusega fenoolftaleiini juuresolekul. Sisestage iga V_{τ} tiitrimise tulemused tabelisse 1.
9. Korrake katseseeriat temperatuuril 45 °C.

Tabel 1. Tiitrimiseks kasutatud naatriumhüdrokksiidi kogus 25 °C ja 45 °C juures

Aeg τ, min	$V_{\tau, \text{NaOH}}, 25 \text{ }^{\circ}\text{C}, \text{ ml}$	$V_{\tau, \text{NaOH}}, 45 \text{ }^{\circ}\text{C}, \text{ ml}$
10		
20		
30		
40		
50		

Reaktsiooni kiiruskonstandi k arvutamine toimub võrrandi (2) järgi, asendades estri kontsentratsiooni leelise mahuga, mis läks hüdrolüüsireaktsiooni tulemusena tekkinud äädikhappe tiitrimiseks.

Edasiste arvutuste jaoks asendatakse estri kontsentratsioon äädikhappe tiitrimiseks kasutatud NaOH mahtudega, mis on läinud alikvootides sisalduvas äädikhappe tiitrimiseks enne hüdrolüüsi ($V_{0, \text{NaOH}}$), hüdrolüüsireaktsiooni kindlal ajal ($V_{\tau, \text{NaOH}}$) ja pärast täielikku hüdrolüüsi ($V_{\infty, \text{NaOH}}$). Need mahud määratakse nii arvutustega kui ka eksperimentaalselt (tiitrimisega).

Enne hüdrolüüsi tiitrimiseks kasutatud NaOH mahu määramine ($V_{o,NaOH}$):

- pipeteerige 5 ml 1M HCl lahuse alikvoot 100 ml Erlenmeyeri kolbi ja lisage 1-2 tilka fenoolftaleiini indikaatorit;
- tiitrite alikvoot 0,2M NaOH lahusega;
- korrutage tiitrimiseks kasutatud NaOH kogus parandusteguriga (vt valem 6) ja kirjutage see tabelisse 2.

NaOH mahu määramine pärast täielikku hüdrolüüsi ($V_{\infty,NaOH}$):

- pärast esimese mõõtmiseeria lõpetamist võtke kolb termostaadist ja asetage veevanni, mis asub soojendiga magnetseguril (Joonis 3);
- asetage kolbi magnet ja sulgege see kummikorgiga;
- kuumutaga kolb lahusega temperatuurini 70 °C ja hoidke sellel temperatuuril 20 minutit (reaktsioon peab täielikult lõppema);
- pärast reaktsiooni lõppemist võtke kolb vannist ja jahutage toatemperatuurini (protsessi on võimalik kiirendada, jahutades voolava kraanivee all);
- niipea kui kolb on jahtunud, võtke sellest automaatpipetiga 5 ml alikvoot ja sisestage see ettevalmistatud kolbi 100 ml jääkülma destilleeritud veega, lisage 1-2 tilka fenoolftaleiini ja tiitrite 0,2M NaOH lahusega;
- tiitrimiseks kasutatud NaOH kogus sisestage tabelisse 2. Seda tulemust peetakse lõplikuks, mis vastab estri täielikule hüdrolüüsile; selle juures on tiitrimiseks kasutatud leelise kogus $V_{\infty,NaOH}$.

$V_{o,NaOH}$ ja $V_{\infty,NaOH}$ määramine toimub ainult üks kord pärast esimese mõõtmiseeria lõpetamist (temperatuuril 25 °C).

III. Katseandmete tulemuste töötlemine

1. Arvutage naatriumhüdroksiidi maht enne hüdrolüüsi valemi (6) abil ja sisestage arvutuse tulemus tabelisse 2:

$$V_{o,NaOH} = \frac{C_{HCl}V_1}{C_{NaOH}} \cdot \frac{100}{105} \quad (6)$$

kus C_{HCl} — HCl lahuse kontsentratsioon (1,0 mol/l);

C_{NaOH} — NaOH lahuse kontsentratsioon (0,2 mol/l);

V_1 - proovi maht (5 ml);

$\frac{100}{105}$ - parandusfaktor (estri puudumisel proovis); 105 = 100 ml HCl + 5 ml estrit

2. Arvutage naatriumhüdroksiidi maht pärast täielikku hüdrolüüsi valemi (7) abil ja sisestage arvutuse tulemus tabelisse 2:

$$V_{\infty,NaOH} = \frac{\rho_E V_E V_1}{M_E V_S C_{NaOH}} + V_{o,NaOH} \quad (7)$$

kus ρ_E - etüülatsetaadi tihedus $T = 298 \text{ K}$ juures, ($\rho_E = 0,895 \text{ g/ml}$);

V_E - etüülatsetaadi maht hüdrolüüsis osalevas kogumahas, ml ($V_E = 5 \text{ ml}$);

V_1 - proovi maht, ml;

M_E - etüülatsetaadi molaarmass ($88,12 \text{ g/mol}$);

V_s - kogumaht, mis osaleb hüdrolüüsireaktsioonis, ml ($V_s = 105 \text{ ml}$ algushetkel $\tau = 0$).

3. Võrrelge arvutuslikke ja katseandmeid, milleks arvutage absoluutne ja suhteline viga.

Tabel 2. Tiitrimiseks kasutatud NaOH mahtude võrdlus enne hüdrolüüsi algust ja pärast täielikku hüdrolüüsi, mis on saadud katseliselt ja arvutuslikult

Leelise maht	Arvutuste tulemused	Katse tulemused	Absoluutne viga	Suhteline viga, %
$V_{o,NaOH}$, ml				
$V_{\infty,NaOH}$, ml				

4. Saadud andmete põhjal arvutage hüdrolüüsireaktsiooni kiiruse logaritmi kindlas $\ln v$ ajavahemikus valemiga (8) ja kirjutage tabelisse 3:

$$\ln v = \ln \frac{V_{\infty,NaOH} - V_{o,NaOH}}{V_{\infty,NaOH} - V_{\tau,NaOH}} = k' \tau \quad (8)$$

kus $V_{\tau,NaOH}$ - NaOH maht, mis on kasutatud proovi tiitrimiseks ajahetkel τ , ml;

k' - kiiruskonstant teatud ajahetkel τ , min^{-1} ;

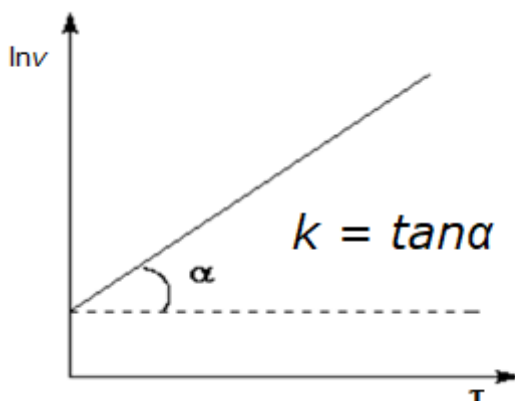
τ - aeg hüdrolüüsireaktsiooni algusest, min.

Tabel 3. Reaktsiooni kiiruse logaritmi $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ja $45 \text{ }^\circ\text{C}$ juures

Aeg τ , min	$\ln v$, 25°C	$\ln v$, 45°C
10		
20		
30		
40		
50		

5. Vastavalt arvutatud andmetele joonista $\ln v$ sõltuvusgraafik ajast τ , mis kujutab endast kaldega k' tõusvat sirget joont. Graafikul peab olema näidatud etüülatsetaadi happelise hüdrolüüsi reaktsiooni kiiruskonstantide graafiline määramine kahel temperatuuril: 25°C ja 45°C .

Määrake reaktsiooni kiiruskonstandid k_1 ja k_2 graafiku järgi sirge kaldenurga tangensina ajatelje suhes. Moodustage kaks täisnurkset kolmnurka, pikendades trendijoont, kuni nende ristumiseni.



Joonis 3. Reaktsioonikiiruse logaritmi ja aja sõltuvuse graafik

6. Saadud andmete põhjal arvutage aktivatsioonienergia Arrheniuse valemi abil:

$$E_A = R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (9)$$

kus R – universaalne gaasikonstant, $R=8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$;

T_1 ja T_2 – katsete teostamise temperatuurid 298 K ja 318 K;

k_1 ja k_2 - kiiruskonstandid 298 K ja 318 K, min^{-1} juures.

Kiiruskonstant temperatuuril 25 °C $k_1 =$

Kiiruskonstant temperatuuril 45 °C $k_2 =$

Aktivatsioonienergia $E_A =$

Enamiku hüdrolüüsireaktsioonide jaoks on aktivatsioonienergia 50-100 kJ/mol.

Selle laboritöö etalonväärtus on $E_A = 72,5$ kJ/mol.

IV. Laboritöö aruande vormistamine

Aruande sisu:

1. Tiitelleht
2. Töö eesmärk ja ülesanded
3. Kasutatavate reaktiivide omadused, nende piktogramm
4. Seadme skeem, töökäigu kirjeldus, katseandmed (mõõtmistulemused, tabelite vormistamine)
5. Tulemuste töötlemine (arvutused, graafikud)
6. Kokkuvõte (saadud tulemuste lühikokkuvõte)
7. Kasutatud kirjanduse loetelu

V. Enesekontrolli küsimused

- 1) Mida mõeldakse keemilise reaktsiooni kiiruse all? Millistes ühikutes seda mõõdetakse?
- 2) Millised tegurid mõjutavad reaktsiooni kiirust?
- 3) Mida nimetatakse keemilise reaktsiooni kiiruskonstandiks? Reaktsiooni kiiruskonstandi füüsikaline tähendus. Millistest teguritest sõltub selle arvuline väärtus?
- 4) Mis on aktiveerimisenergia?
- 5) Kuidas arvutada uuritava reaktsiooni aktivatsioonienergiat eksperimentaalsete andmete põhjal?
- 6) Mis on reaktsiooni järk? Millest see sõltub?
- 7) Arvutage reaktsiooni aktivatsioonienergia, kui on teada, et 15 °C juures kulub reaktsiooni lõpuleviimiseks 60 sekundit ja 35 °C juures 15 sekundit.
- 8) Mida nimetatakse katalüsaatoriks? Mis erinevus on homogeensetel ja heterogeensetel katalüütilistel reaktsioonidel?
- 9) Kirjutage äädikhappe-etüüleetri hüdrolyüsi reaktsiooni võrrand.
- 10) Milline hape moodustub äädikhappe-etüüleetri hüdrolyüsi käigus? Miks suureneb happe kogus reaktsiooni käigus pidevalt?
- 11) Milline on estrite hüdrolyüsi reaktsiooni järk? Miks?
- 12) Kirjutage estri hüdrolyüsi reaktsiooni kiiruskonstandi arvutamise võrrand.