

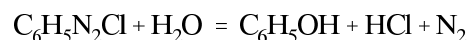
13. gyakorlat

A benzol-diazónium-klorid bomlásának kinetikai vizsgálata

Elméleti alapok: Atkins: Fizikai Kémia I. és III., 1.2 és 26.2–26.6 fejezet (8. és 780–796. oldal)

13.1 Bevezetés

A benzol-diazónium-klorid vízzel reakcióba lépve nitrogén fejlődése közben az alábbi egyenlet szerint bomlik:



A reakciót vizes oldatban végrehajtva a fejlődő gázmennyiséget csak az egyetlen gáznemű termék, a nitrogéngáz határozza meg. A vizes közeg további előnyt jelent, mivel a víz nagy feleslege miatt a reakció benzol-diazónium-kloridra nézve pszeudo-elsőrendűként kezelhető. Így érvényes rá az elsőrendű sebességi egyenlet integrált és átrendezett alakja:

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt \quad (13.1)$$

Ha a reakcióelegy feletti térben lévő gáz mennyiségét mérjük, akkor következtethetünk az elbomlott benzol-diazónium-klorid mennyiségére, amiből a kezdeti koncentráció ismeretében a mindenkor koncentráció is kiszámítható.

A gáz mennyisége izoterm-izochor körülmények között a nyomás, illetve izoterm-izobár feltételek mellett a térfogat mérésével követhető. Jelen esetben célszerűbb és egyszerűbben megoldható a térfogat mérése gázbürettával, ha a környezet hőmérséklete és nyomása nem változik lényegesen.

Ha a reakció kezdetekor a gáztér térfogata V_0 és bármely t időpontban V_t , akkor a $V_t - V_0$ különbség a gáztörvények alapján arányos az elbomlott benzol-diazónium-klorid mennyiségével. Hasonlóan, ha a benzol-diazónium-klorid teljes elbomlásakor a térfogat V_∞ , akkor a $V_\infty - V_0$ különbség arányos a kiindulási anyagmennyiséggel. Mivel az anyagmennyiségeket ugyanabban az oldattérfogatban mérjük, így a fenti térfogatkülönbségek nemcsak az anyagmennyiségekkel, hanem a megfelelő koncentrációkkal is arányosak. Azaz a (13.1) egyenletbe behelyettesíthetők a következő egyenletek, ha X jelöli az elbomlott anyag koncentrációját:

$$[A] = [A]_0 - X, \quad [A]_0 \sim V_\infty - V_0 \quad \text{és} \quad [A] \sim V_\infty - V_0 - (V_t - V_0) = V_\infty - V_t.$$

Ezek alapján a (13.1) egyenlet az

$$\ln(V_\infty - V_t) = \ln(V_\infty - V_0) - kt \quad (13.2)$$

alakot veszi fel. (Célszerű — de nem feltétlenül szükséges — a méréseket úgy végezni, hogy a gázbürettában lévő folyadék szintje a nulla osztásnál legyen, mert ekkor $V_0=0$.)

A fenti egyenlet alapján a mért V_t értékeket az $\ln(V_\infty - V_t) - t$ diagramban ábrázolva, a reakciósebességi állandó az egyenes meredekségéből kiszámítható. A tengelymetszet értékéből számított V_∞ pedig alkalmas a mérés helyességének megítélésére.

A reakciósebességi állandó hőmérsékletfüggése alapján a reakció aktiválási energiája (E_a) és az ún. preexponenciális tényező (A) is kiszámítható. A reakció sebességi állandóját több hőmérsékleten meghatározva, majd az $\ln k - 1/T$ függvényt ábrázolva, az Arrhenius-egyenlet (13.3) alapján egyenest kapunk. A meredekségből az aktiválási energiát, a tengelymetszetből pedig a preexponenciális tényezőt számíthatjuk ki.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (13.3)$$

13.2 A gyakorlat kivitelezése

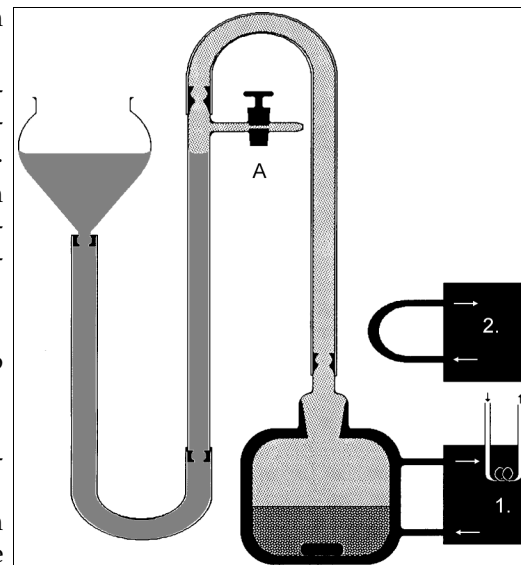
13.2.1 A mérés előkészítése

A mérőrendszer vázlatát a 13.1 ábrán látható.

A mérés megkezdése előtt a legfontosabb a gázbüretta állapotának ellenőrzése és a termosztátok beállítása.

Ellenőrizni kell, hogy a gázbüretta megfelelően zár-e, amit a még üres készülék összeszerelése után a következő módon tudunk megtenni:

- nyissuk ki az A csapot,
- vigyük a körtét egy alacsonyabb állásba,
- zárjuk el az A csapot,
- vigyük vissza a körtét egy magasabb állásba, és rögzítsük.
- a termosztát beállítása, majd a megfelelő hőmérséklet elérése után, kb. 4–5 percenként olvassuk le néhányszor a gázbürettát.



13.1 ábra: A gyakorlaton használt mérőberendezés sematikus vázlat. A: csap, 1,2: termosztátok

Ha a térfogat nem csökken, akkor a készülék megfelelő állapotban van. Ha a készülék ereszt, saját érdekünkben kérjük a gyakorlatvezető segítségét. Először ellenőrizzük, hogy mindkét termosztátban elegendő mennyiségű víz van-e, azaz az oldalon lévő szintjelző két jele között a felső harmadban van-e a folyadékszint. Ha nincs meg a megfelelő mennyiség, akkor azt desztillált vízzel pótoljuk.

A reakcióedényhez és a vízvezetékhez kapcsolt termosztáton állítsuk be a kívánt legalacsonyabb hőmérsékletet, ami valamivel magasabb mint 30 °C. Kapcsoljuk a fűtést maximális teljesítményre. Ha az ellenőrzőlámpa kialudt vegyünk vissza a fűtőteljesítményt egy közepes értékre, s nyissuk meg a hűtővíz csapját. Ez a beállítás biztosítja a legegyszerűsebb működést, amit az jelez, hogy az ellenőrzőlámpa rövid időszakonként be- illetve kikapcsol.

A másik termosztátnak 80–90 °C között kell működnie. Ellenőrizzük a beállítást, majd kapcsoljuk be.

A termosztátok beállítására várva érdemes elkészíteni a benzol-diazónium-klorid-oldatot.

13.2.2 A benzol-diazónium-klorid oldat előállítása

A reakciót olvadó jég hőmérsékletén hajtjuk végre, ezért legalább 100 cm³ desztillált vizet hűtsünk le jeges vízben!

Adjunk egy 100 cm³-es mérőlombikba bemért 2,2 cm³ térfogatú koncentrált sósavoldathoz 0,70 g anilint (C₆H₅NH₂) (a sűrűség alapján kiszámolt mennyiséget mérőhengerrel mérjük ki), és jól rázzuk össze.

Második lépésként 8 cm³ desztillált vízben oldjunk fel 0,50 g nátrium-nitritet (NaNO₂), majd hűtsük le az oldatot az olvadó jég hőmérsékletére.

Rázogatás és hűtés közben adjuk a már korábban előállított és jéghideg anilin-hidroklorid-oldathoz kis részletekben a lehűtött nátrium-nitrit-oldatot. A keletkező sárgásbarna oldatot töltsük fel jelre (100,0 cm³) az előzetesen jéggel lehűtött desztillált vízzel.

Az oldatot a gyakorlat végéig jéggel hűtött edényben tartsuk, hogy a bomlási reakció a lehető leglassúbb legyen. Így valamennyi minta közel azonos koncentrációjú lesz.

Az egyes lépések között időnként ellenőrizzük a termosztát hőmérsékletét és a gázbürettát.

13.2.3 A mérés kivitelezése

A gázbüretta ellenőrzése után bontsuk meg a rendszert. A körtét úgy állítsuk be, hogy a folyadékszint a gázbüretta nulla osztásánál legyen nyitott csapállásnál (A csap).

Mérőhengerrel mérjük be a reakcióedénybe 25–30 cm³ benzol-diazónium-klorid-oldatot, és állítsuk össze újra a mérőrendszert. Indítsuk meg a keverést is.

A keverés megindítása után körülbelül öt perc szükséges ahhoz, hogy a lehűtött oldat felvegye a reakcióedény hőmérsékletét. Ekkor zárjuk el az A csapot, és egyúttal indítsuk a stoppert.

A gázbüretta folyadékszintjének leolvasásakor a körtét az állványról leemelve a skála mellett úgy kell tartani, hogy a gázbüretta csövében és a körtében lévő folyadékszint azonos legyen. Ez biztosítja, hogy a reakcióedényben minden leolvasáskor a környezettel azonos nyomás uralkodjon. A leolvasás könnyebb, ha a körtében lévő folyadékszintet egy adott skálaértékhez állítva azt az időt olvassuk le, amikor a gázbürettában lévő folyadékszint odaér.

Legalább 20–25 leolvasást végezzünk el kb. 25–50 perc alatt. Alacsonyabb hőmérsékleten (30 °C körül) hosszabb, magasabb hőmérsékleten (40 °C körül) rövidebb ideig kövessük a reakciót. A reakció közben ellenőrizzük néhányszor a termosztát hőmérsékletét is.

A körtével nagyjából kövessük a gázbürettában lévő folyadékszintet a leolvasások között is, hogy a reakcióterben az össznyomás a lehető legkevésbé térjen el a külsőtől.

A V_∞ értékének meghatározása az utolsó pont leolvasása után a rendszer megbontása nélkül történik. A reakcióedény hőmérsékletének emelését a másik termosztátra való átkapcsolással érjük el. (A termosztát felmelegítése majd lehűtése nemcsak energia-, hanem igen időigényes is lenne.)

Első lépésként állítsuk le mindkét termosztát keringtetését!

Ezután oldjuk a keringtetőmotoroknál mindkét ág csatlakozását. (A szorítócsavart nem kell levenni, csak addig meglazítani, amíg a fémoliva pereme a ferde furaton ki nem tud csúszni.) A reakcióedény hűtőköpenyében lévő vizet eresszük ki egy edénybe és öntsük ki. Csatlakoztassuk a reakcióedény csöveit a magasabb hőmérsékletű termosztáthoz, ügyelve, hogy a reakcióedény felső csoncja a keringtetőmotor visszatérő ágához kerüljön, különben a fűtőköpeny légmentes feltöltése nem biztosított. A termosztát újraindítása előtt a körtét vigyük a lehető legmagasabb állásba.

Az alacsonyabb hőmérsékletű termosztát keringtetőmotorjának ki- és bemenő ágait zárjuk rövidre a másik termosztátról levett csődarabbal, s azt is indítsuk újra.

A megemelt hőmérséklet hatására a reakció igen hevesse válik, az oldat a keletkező gázbuborékok miatt zavarosnak tűnik. A reakció végét jelzi, ha az oldat újra kitisztul, és már az edény falán sem képződnek buborékok. Ez általában 10 perc alatt bekövetkezik. Ekkor érdemes a gázbürettában is leolvasni a folyadékszintet. Ha 4–5 percig a szint nem változik jelentősen, valamely érték körül ingadozik, vagy csak igen lassan kúszik lefelé, (ami a gáztér nem termosztált részében lévő gáz

fokozatos felmelegedésének eredménye), akkor a benzol-diazónium-klorid teljes mennyiségében elbomlott gyakorlatilag.

Előfordulhat az, hogy a fejlődő gáz mennyisége a folyadékot kiszorítja a gázbüretta beosztásának leolvasható részéből, de még nem buborékolt át a körtébe. Ez nem jelenti azt, hogy a mérés nem sikerült, mert a rendszert később visszahűtve a folyadékszint ismét leolvasható lehet. Ebben az esetben azonban érdemes 4–5 percet tovább várni, hogy biztosak legyünk a reakció teljes lejátszódásában.

Ekkor újra állítsuk le mindkét termosztát keringtetését!

A reakcióedényt kössük vissza az alacsonyabb hőmérsékletű termosztátra, s indítsuk azt újra. Ne felejtjük el a reakcióedény hűtőköpenyében levő forró vizet leüríteni! A magasabb hőmérsékletű termosztát ki- és belépő ágát zárjuk rövidre, s azt is indítsuk újra.

A reakcióelegy hőmérséklete kb. 5–8 perc alatt visszaáll az eredeti értékre, amit a gázbüretta félperces időközönként történő ismételt leolvasásával ellenőrizzünk. Ne feledkezzünk meg a reakcióedény nem termosztált részeinek egy nedves rongygal való visszahűtéséről sem! Ez megelőzi a reakcióelegy lehűlése után a leolvasott térfogatok lassú csökkenését.

A termosztátot minden egyes alkalommal az előzőhöz képest 5–7 °C-kal magasabb hőmérsékletre állítva, még legalább két hőmérsékleten, új mintákkal végezzük el a mérést. A méréseknek 30–50 °C-os hőmérséklettartományban kell lenniük.

13.2.4 A mérési eredmények kiértékelése

1. Az egyes hőmérsékleteken mért eredményeinket foglaljuk össze egy-egy táblázatban az alábbiak szerint:

$$T = \text{°C} = K, \quad V_0 = \text{cm}^3 \quad V_\infty = \text{cm}^3$$

t/s	$(V_t - V_0)/\text{cm}^3$	$-\ln[(V_\infty - V_t)/(V_\infty - V_0)]$	$\ln[(V_\infty - V_t)/\text{cm}^3]$

Ha a reakció alatt változott a hőmérséklet, akkor a leolvasott adatok átlagával kell számolni.

2. Számítsuk ki a sebességi állandókat a mérési hőmérsékleteken a (13.2) egyenletből levezethető

$$-\ln \frac{V_\infty - V_t}{V_\infty - V_0} = kt \quad (13.4)$$

egyenlet segítségével, a mérési pontokat a $-\ln((V_\infty - V_t)/(V_\infty - V_0)) - t$ diagramban ábrázolva. Illesszünk egyparaméteres (vagyis nulla tengelymetszetű) egyenest a pontokra és adjuk meg a meredekségből számolt sebességi együtthatókat a megfelelő becslt szórás adatokkal!

3. Határozzuk meg a sebességi állandót különböző hőmérsékleteken a (13.2) egyenlet alapján is. A mérési pontokat a $\ln(V_\infty - V_t) - t$ diagramban ábrázoljuk. A legkisebb hibanégyzetek módszerével illesszünk egyenest a pontokra. Határozzuk meg a meredekségből számolt sebességi állandót, illetve a tengelymetszetből számított V_∞ -t is a megfelelő becslt szórás adatokkal. Vessük össze a kísérleti és számított V_∞ értékeket, valamint a kétféle illesztés végeredményeit!
4. Számítsuk ki és adjuk meg a reakció felezési idejét is az egyes hőmérsékleteken.
5. A különböző hőmérsékleteken mért sebességi állandók alapján az Arrhenius-egyenlet (13.3) segítségével grafikusán határozzuk meg a reakció aktiválási energiáját és a preexponenciális tényezőt. Ha kettőnél több hőmérsékleten végeztünk mérést, a legkisebb hibanégyzetek módszerét alkalmazzuk az egyenesillesztéshez.

Adjuk meg az átlagos aktiválási energiát és preexponenciális tényezőt:

$$E_a = \pm \text{kJ/mol} \quad A = \pm \text{s}^{-1}$$

Kiskérdések:

1. Írja fel a benzol-diazónium-klorid bomlásának sztöchiometriai egyenletét! Mely komponens mérésével követjük a reakció sebességét?
2. Definiálja a reakciósebesség fogalmát!
3. Definiálja a reakciórend és részrend fogalmát!
4. Mit jelent az, hogy egy reakció pszeudo-elsőrendű?
5. Írja fel az elsőrendű reakció sebességi egyenletének differenciális és integrált alakját!
6. Hogyan függ az elsőrendű reakció felezési ideje a kiindulási koncentrációtól? Miért?
7. Mi a feltétele annak, hogy a gyakorlat során a reakció sebességét egyszerű térfogatméréssel követhessük?
8. Miért helyettesíthetjük be közvetlenül az elsőrendű reakció sebességi egyenletének integrált alakjába a gázbürettáról leolvasott térfogatokat?
9. Mi az elsőrendű reakció sebességi állandójának mértékegysége? Számítsa ki a 10 s felezési idejű elsőrendű reakció sebességi együtthatóját!
10. Írja fel az Arrhenius-egyenlet linearizált alakját!