

# A benzol-diazónium-klorid bomlásának kinetikai vizsgálata

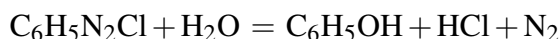
Elméleti alap: P.W. Atkins: *Fizikai Kémia*, 1.2 és 26.2–26.6 fejezet (8. és 780–796. oldal)

Gyakorlat típusa: Egyéni

Gyakorlat célja: Elsőrendűként kezelhető reakciók kinetikai tanulmányozásának elsajátítása és az Arrhenius-féle aktiválási paraméterek meghatározása.

## 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:

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt, \quad (1)$$

ahol  $[A]$  és  $[A]_0$  a reaktáns adott időpontban, illetve a reakció elején érvényes koncentrációja,  $k$  a sebességi együttható és  $t$  az idő.

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  $V_\infty$ , 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 az (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 az (1) egyenlet az

$$\ln(V_\infty - V_t) = \ln(V_\infty - V_0) - kt \quad (2)$$

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  $V_\infty$  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 (3) alapján egyenest kapunk. A meredekségből az aktiválási energiát, a tengelymetszetből pedig a preexponenciális tényezőt számíthatjuk ki.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

## 2. A gyakorlat kivitelezése

### 2.1. A mérés előkészítése

A mérőrendszer vázlata az 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.

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 oldalán 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  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Kapcsoljuk a fűtést maximális teljesítményre. Ha az ellenőrzőlámpa kialudt vegyük vissza a fűtőteljesítményt egy közepes értékre, és 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  $80\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C}$  között kell működni. Ellenőrizzük a beállítást, majd kapcsoljuk be. A termosztátok beállítására várva érdemes elkészíteni a benzol-diazónium-klorid oldatot.

### 2.2. A benzol-diazónium-klorid oldat előállítása

A reakciót olvadó jég hőmérsékletén hajtjuk végre, ezért legalább  $100\text{ cm}^3$  desztillált vizet hűtsünk le jeges vízben!

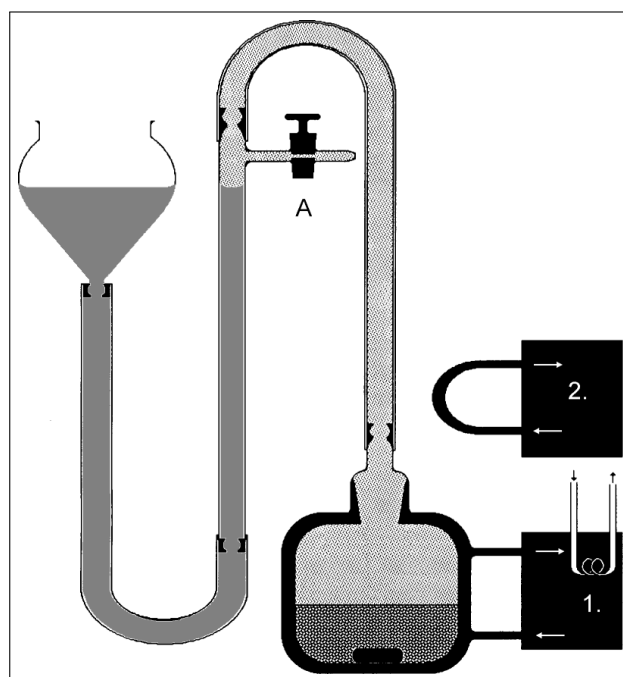
Adjunk egy  $100\text{ cm}^3$ -es mérőlombikba bemért  $2,2\text{ cm}^3$  térfogatú koncentrált sósavoldathoz  $0,70\text{ g}$  anilint ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ) (a sűrűség alapján kiszámolt mennyiséget mérőhengerrel mérjük ki), és jól rázzuk össze.

Második lépésként  $8\text{ cm}^3$  desztillált vízben oldjunk fel  $0,50\text{ g}$  nátrium-nitritet ( $\text{NaNO}_2$ ), 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 ( $100,0\text{ cm}^3$ ) az előzetesen jéggel lehűtött desztillált vízzel.

Az oldatot a gyakorlat végéig jéggel hűtött edényben tartjuk, 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.



1. ábra. A gyakorlaton használt mérőberendezés sematikus vázlata. **A**: csap, **1,2**: termosztátok.

### 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 cm<sup>3</sup> 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  $V_{\infty}$  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 csonkja 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, és azt is indítsuk újra.

A megemelt hőmérséklet hatására a reakció igen hevessé 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 perccel tovább várni, hogy biztosak legyünk a reakció teljes lejártságában.

*Ekkor újra állítsuk le mindkét termosztát keringtetését!*

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

### 3. A mérési eredmények kiértékelése

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

1. táblázat. A mérési eredmények összefoglalása.

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

t (s)	(V <sub>t</sub> -V <sub>0</sub> ) (cm <sup>3</sup> )	-ln[(V <sub>∞</sub> -V <sub>t</sub> )/(V <sub>∞</sub> -V <sub>0</sub> )]	ln(V <sub>∞</sub> -V <sub>t</sub> ) (cm <sup>3</sup> )

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

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

$$-\ln \frac{V_\infty - V_t}{V_\infty - V_0} = kt \quad (4)$$

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 becült szórás adatokkal!

- Határozzuk meg a sebességi állandót különböző hőmérsékleteken a (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  $V_\infty$ -t is a megfelelő becült szórás adatokkal. Vessük össze a kísérleti és számított  $V_\infty$  értékeket, valamint a kétféle illesztés végeredményeit!
- Számítsuk ki és adjuk meg a reakció felezési idejét is az egyes hőmérsékleteken.
- A különböző hőmérsékleteken mért sebességi állandók alapján az Arrhenius-egyenlet a (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:  $E_a = \pm \text{ kJ/mol}$ ,  $A = \pm \text{ s}^{-1}$ .

## Ellenőrző kérdések

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 gázbürettárról 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!