

Metil-acetát savas hidrolízisének kinetikai tanulmányozása

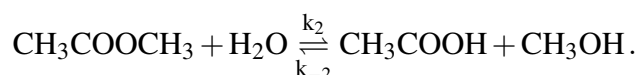
Elméleti alap: P.W. Atkins: *Fizikai Kémia*, 26. fejezet.

Gyakorlat típusa: Páros.

Gyakorlat célja: A metil-acetát és víz közötti reakció sebességi együtthatójának meghatározása adott hőmérsékleten, valamint a reakció aktiválási energiájának kiszámítása az Arrhenius-egyenlet alapján.

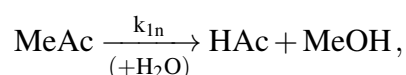
1. Bevezetés

A metil-acetát (MeAc) és a víz egyensúlyra vezető reakcióba lép egymással, amelyben ecetsav (HAc) és metil-alkohol (MeOH) képződik:



A folyamat egyensúlyi állandója 25°C-on 5,24. Ebből kiszámítható, hogy a metil-acetát híg vagy kevésbé tömény vizes oldatában ($[\text{MeAc}]_0 < 2\text{ M}$ és $[\text{H}_2\text{O}] \approx 55,5\text{ M}$) az egyensúly a termékek képződésének irányába van eltolva, a reakció gyakorlatilag egyirányú, így a k_2 másodrendű sebességi együtthatóval egyértelműen jellemezhető. Az egyensúlyi állandó (itt nem részletezett) hőmérsékletfüggésének figyelembevételével elmondható, hogy ez az egyszerűsítés kb. 80°C-ig alkalmazható.

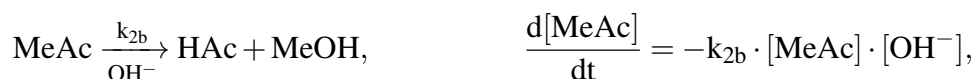
Híg vizes oldatban ($[\text{MeAc}]_0 < 1\text{ M}$) további egyszerűsítés is tehető. Ebben a koncentrációtartományban a víz molaritása nem változik jelentős mértékben a reakció alatt, ezért a folyamat pszeudo-elsőrendű reakcióként kezelhető:



így a metil-acetát koncentrációjának időbeli változására érvényes az elsőrendű kinetikai egyenlet:

$$[\text{MeAc}]_t = [\text{MeAc}]_0 \cdot e^{-k_{1n} \cdot t},$$

ahol a pszeudo-elsőrendű sebességi együttható: $k_{1n} = k_2 \cdot [\text{H}_2\text{O}]$. A k_{1n} irodalmi értéke 25°C-on $1,5 \times 10^{-10}\text{ s}^{-1}$, ami kb. 150 éves felezési időnek felel meg, vagyis a reakció semleges közegben mérhetetlenül lassan megy végbe. A reakciót azonban mind sav, mind lúg nagymértékben katalizálja (a vizet az egyszerűség kedvéért nem tüntettük fel az egyenletben):



ahol 25°C-on $k_{2s} = 1,1 \times 10^{-4}\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$ és $k_{2b} = 0,11\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$ az irodalom szerint. Ezek az értékek kb. 2 óra, ill. 6 másodperces felezési időt jelentenek 1 M erős sav, ill. lúg koncentráció esetén, vagyis a reakció követhetővé válik.

A továbbiakban csak a savas hidrolízist részletezzük, mivel a gyakorlaton ennek alapján kell k_{2s} értékét adott hőmérsékleten meghatározni. Mivel a H^+ katalizátor, koncentrációja a reakció során nem változik ($[\text{H}^+] \cong [\text{H}^+]_0$ bármely időpontban), ezért a metil-acetát koncentrációjának időbeli változását továbbra is egy pszeudo-elsőrendű kinetikai egyenlet írja le:

$$[\text{MeAc}]_t = [\text{MeAc}]_0 \cdot e^{-k_{1s} \cdot t}, \quad (1)$$

ahol $k_{1s} = k_{2s} \cdot [\text{H}^+]$. Ha adott t időben ismert mind $[\text{MeAc}]_t$, mind a metil-acetát kezdeti koncentrációja, akkor az (1) egyenlet alapján k_{1s} értéke számítható.

A $[\text{MeAc}]_t$ értékét legegyszerűbb titrálással meghatározni. Minden elreagált metil-acetát molekulából egy ecetsav molekula keletkezik, ami a jelenlévő erős sav miatt gyakorlatilag nem disszociál. A reakció során emiatt a $[\text{H}^+]$ állandó marad és a koncentrációkra felírható a

$$[\text{MeAc}]_0 = [\text{MeAc}]_t + [\text{HAc}]_t \quad (2)$$

egyenlet. A reakció elejéhez adott erős sav (katalizátor) koncentrációja minden időpontban azonos, így sav-bázis titrálást alkalmazva a kapott mérőoldat fogyások növekedését a keletkezett ecetsav okozza, melyből $[\text{HAc}]_t$ meghatározható. $[\text{HAc}]_t$ ismeretében $[\text{MeAc}]_t$ tetszőleges időpontban számítható a (2) egyenletből.

2. Az értékeléshez szükséges egyenletek

A fentebb említett, t időponthoz tartozó koncentrációk kiszámítása a kiértékeléshez nem szükséges. A következőkben levezetendő összefüggés segítségével a mérőoldat fogyások közvetlenül is alkalmasak k_{1s} meghatározására.

Adott t időpontban vegyünk V_m térfogatú mintát a reakcióelegyből és titráljuk azt C_B koncentrációjú erős bázissal. Legyen a mintában az erős sav koncentrációja C_S és a fogyás V_t . Az ekvivalenciapontig fogyott lúgtérfogat pontosan ugyanannyi anyagmennyiségű lúgot tartalmaz, mint a kiindulási mintában lévő összes sav, vagyis az erős és a gyenge sav eredeti anyagmennyiségeinek összege, így érvényes a

$$(C_S + [\text{HAc}]_t) \cdot V_m = C_B \cdot V_t$$

egyenlet, amelybe a (2)-t helyettesítve a

$$(C_S + [\text{MeAc}]_0 - [\text{MeAc}]_t) \cdot V_m = C_B \cdot V_t \quad (3)$$

egyenlethez jutunk. A reakció végén ($t = \infty$) már nincs metil-acetát az oldatban, ami elvezet a

$$(C_S + [\text{MeAc}]_0) \cdot V_m = C_B \cdot V_\infty \quad (4)$$

egyenlethez, míg a reakció indulásának pillanatában a

$$C_S \cdot V_m = C_B \cdot V_0 \quad (5)$$

egyenlet érvényes. $[\text{MeAc}]_0$ értéke kifejezhető a (4) és az (5) egyenletek különbségéből, míg $[\text{MeAc}]_t$ a (4) és a (3) egyenletek különbségéből kapható meg:

$$[\text{MeAc}]_0 = \frac{C_B \cdot (V_\infty - V_0)}{V_m} \quad \text{és} \quad [\text{MeAc}]_t = \frac{C_B \cdot (V_\infty - V_t)}{V_m}.$$

Ezeket a kifejezéseket az (1) egyenletbe helyettesítve a

$$V_\infty - V_t = (V_\infty - V_0) \cdot e^{-k_{1s} \cdot t}$$

összefüggéshez jutunk. Mindkét oldal természetes alapú logaritmusát véve a

$$\ln(V_\infty - V_t) = \ln(V_\infty - V_0) - k_{1s} \cdot t \quad (6)$$

egyenlet a végeredmény.

Ez az egyenlet k_{1s} számításának a legegyszerűbb módja. Ha több időpillanatban mintát veszünk a reakcióelegyből, és a mintákat megtitráljuk, akkor a t függvényében ábrázolva az $\ln(V_\infty - V_t)$ értékeket egy egyenest kapunk, amelyből k_{1s} meghatározható. Ebből a másodrendű sebességi együttható (k_{2s}) a fentebb leírtaknak megfelelően számítható. A (6) egyenletnek több előnye is van az (1) egyenlettel szemben:

- A titrálási adatok közvetlenül használhatók, nincs szükség a koncentrációk kiszámítására.
- A fenti levezetés során mind az erős sav, mind a titráló lúg koncentrációja kiesett a végső egyenletből, így ezek pontos értékét nem kell ismerni.
- A (6) egyenletben V_0 értéke csak a tengelymetszetet befolyásolja, a meredekséget nem, így a reakció kezdeti pontjában nem kell titrálni.

Miután k_{1s} értékét adott T hőmérsékleten meghatároztuk, az aktiválási energia az Arrhenius-egyenlet segítségével számolható:

$$k_{1s}(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad \text{és} \quad k_{1s}(298,15 \text{ K}) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot 298,15 \text{ K}}}, \quad (7)$$

ahol a fentiek értelmében $k_{1s}(298,15 \text{ K}) = C_S \cdot k_{2s}(298,15 \text{ K}) = C_S \cdot 1,1 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A mérés után a pszeudo-elsőrendű sebességi együttható két hőmérsékleten ismert, így (7) egyenletekből E_a értéke számítható:

$$E_a = \frac{R \cdot \ln \frac{k_{1s}(T)}{k_{1s}(298,15 \text{ K})}}{\frac{1}{298,15 \text{ K}} - \frac{1}{T}}. \quad (8)$$

3. A gyakorlat kivitelezése

A gyakorlat elején a gyakorlatvezető megadja a következő adatokat:

- A mérés hőmérsékletét (T) $35 - 43 \text{ }^\circ\text{C}$ között. Ha a gyakorlatvezető mást nem mond, akkor a reakciót $37 \text{ }^\circ\text{C}$ -on kell követni.
- Az elkészítendő sósav törzsoldat koncentrációját (C_{HCl}) $3,0 - 3,8 \text{ M}$ között. Ha a gyakorlatvezető mást nem mond, akkor $C_{\text{HCl}} = 3,2 \text{ M}$.
- A reakcióelegybe mérendő metil-acetát térfogatát (V_{MeAc}) $10 - 14 \text{ cm}^3$ között. Ha a gyakorlatvezető mást nem mond, akkor $V_{\text{MeAc}} = 11 \text{ cm}^3$.
- Azt a hozzávetőleges 14 időpontot, amelyknél titrálendő mintát kell venni. Ha a gyakorlatvezető mást nem mond, akkor az időpontok: 2, 4, 6, 9, 12, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60 és 80 perc.

Először a termosztátot kapcsoljuk be, hogy minél előbb felmelegedjen a megadott T hőmérsékletre. Ez alatt elkészítünk két törzsoldatot (relatív atomtömegek a Függelékben):

- 100 cm^3 C_{HCl} koncentrációjú sósav oldatot tömény sósav oldat hígításával és
- 1000 cm^3 titráló lúgot ($C_B = 0,2 \text{ M}$) szilárd NaOH bemérésével.

Ezután egy 250 cm^3 -es tiszta, csiszolt dugós Erlenmeyer-lombikba mérőhengerrel bemérünk 75 cm^3 C_{HCl} koncentrációjú sósav oldatot, valamint $(200 - 75 - V_{\text{MeAc}}) \text{ cm}^3$ desztillált vizet. Ezt az oldatot és a metil-acetátot tartalmazó csiszolatos lombikot legalább 30 percig kell termosztálni a termosztát fürdőjében, hogy a mérés hőmérsékletét felvegyék. Ha lehetőség van rá, akkor a metil-acetát kimérésére használandó 25 cm^3 -es mérőhengert is érdemes előtermosztálni. A hőmérséklet beállítását az oldatokat tartalmazó edények ~ 5 percnkénti mozgatásával jelentősen meg lehet gyorsítani.

A reakció alatt vett mintákat be kell fagyasztani, hogy titrálásukig a mintavétel időpontjában érvényes koncentrációk ne változzanak. Ezt úgy érjük el, hogy a kivett mintákat ún. befagyasztó oldatokba engedjük bele (mindegyik mintát független befagyasztó oldatba!), amelyeket az előtermosztálás ideje alatt kell előkészíteni. A befagyasztó oldat bürettával pontosan kimért $25,00 \text{ cm}^3$ NaOH törzsoldatból¹ és mérőhengerrel

¹Ennek a $25,0 \text{ cm}^3$ -nek nagyon pontosnak kell lennie, mert beleszámít a titrálás végeredményébe. Egy bürettánál az utánfolyás teljes ideje akár 2–3 perc, a belső falra tapadt folyadék térfogata akár $0,5 \text{ cm}^3$ is lehet. Ha nem várjuk ki az utánfolyás befejeződését, ez a végső eredményt nagyon elronthatja!

kimért $\sim 25\text{cm}^3$ desztillált vízből áll, amelyet 250cm^3 -es Erlenmeyer lombikba helyezünk bele és $\sim 0^\circ\text{C}$ -ra hűtünk le úgy, hogy jégtálcán elkészített jeges vízbe állítjuk a lombikokat. A befagyasztó oldat kétféle módon is lassítja a reakciót: (1) a minta hőmérsékletét $30-40^\circ\text{C}$ -kal csökkenti és (2) a mintában lévő erős sav (vagyis a katalizátor) nagy részét semlegesíti.

Miután az előtermosztálás és a befagyasztó oldatok előkészítése befejeződött, el kell indítani a reakciót. A 25cm^3 -es mérőhengerbe ki kell mérni $V_{\text{MeAc}}\text{cm}^3$ metil-acetátot. A reakciót (és ezzel egyidőben a stopperórát is) úgy indítjuk, hogy a kimért metil-acetátot hozzáöntjük az előtermosztált savas oldathoz, így 200cm^3 reakcióelegyünk lesz, amit a mintavételek idejének kivételével mindig zárva és termosztálva kell tartani. *A hozzáöntés után ne felejtjük el azonnal összekeverni a reakcióelegyet!*

A reakció ideje alatt az előre megadott időpontokban egy injekciós tűvel ellátott műanyag orvosi fecskendővel 5cm^3 -es mintákat veszünk (ld. még a megjegyzést), ezeket befagyasztjuk és lehetőség szerint minél előbb megtitráljuk a NaOH-oldattal, fenolftalein indikátor mellett. A kiértékelés során nem jelent problémát, ha nem pontosan az előre megadott időpontokban történik a mintavétel, hiszen a $[\text{MeAc}]$ -t függvény folytonos. Ugyanakkor a mintavétel pontos idejét ismerni kell, ami az az időpont, amikor a minta fele már benne van a befagyasztó oldatban.² A fogyásoknál vegyük figyelembe a befagyasztó oldatba előre bemért $25,00\text{cm}^3$ NaOH oldatot is! Mivel kevesebb Erlenmeyer-lombik van, mint amennyi megtitrálendő minta, a megtitrált oldatokat kiöntjük és ameddig szükséges, új befagyasztó oldatokat készítünk elő.

A (6) egyenlet alkalmazásához a t és V_t értékeken kívül szükség lesz még a V_∞ értékére is. Ennek meghatározásához a reakció első $10-15$ percében $35-40\text{cm}^3$ reakcióelegyet átöntünk egy 50cm^3 -es csi-szolt dugós Erlenmeyer-lombikba. Ezt a reakció ideje alatt vízfürdőn $70-80^\circ\text{C}$ között tartjuk, így a reakció sokkal rövidebb idő alatt is teljesen végbemegy. Ügyeljünk arra, hogy a hőmérséklet ne lépje túl jelentősen a megadott tartományt, mert az a minta mennyiségének csökkenéséhez vezethet. Az utolsó előtti minta megtitrálása után a kivett oldatrészt visszahűtjük a mérés hőmérsékletére. Ebből is veszünk 5cm^3 mintát és befagyasztjuk, majd megtitráljuk, mint a többi mintát. Ez a fogyás adja a V_∞ értékét. *Mivel ennek értéke minden mérési pontot befolyásol az értékelés alatt, ezért ezt a mintavételt és titrálást legalább egyszer meg kell ismételni!*

A mérések sikeres végrehajtásához vegyük figyelembe az alábbi megjegyzéseket:

- A gyakorlat során sok térfogatot mérőhengerrel kell kimérni és ez esetleg keltheti azt a látszatot, hogy nem kell pontosan dolgozni. *Ez azonban nem igaz!* A mintavételt és a titrálásokat analitikai pontossággal kell végezni, hogy k_{1s} értéke meghatározható legyen. A (6) egyenlet levezetése megmutatta, hogy a kezdeti koncentrációk kis bizonytalanságai nem befolyásolják az értékelést, ezért alkalmazhatunk mérőhengert, ami a reakció gyorsabb indítását is lehetővé teszi. A V_t és V_∞ értékeknek azonban egymáshoz képest pontosaknak kell lenniük!
- A gyakorlatot végző párnak gyorsan és összehangoltan kell dolgoznia (főleg a a reakció elején), hogy a mintákat megfelelő időben vegyék és titrálják. Ez csak úgy lehetséges, ha a felkészülés során a hallgatók átgondolják a feladatok sorrendjét és már előre megosztják a kísérleti munkát egymás között.

4. A mért adatok értékelése

1. A mérés körülményeit, a mért fogyásokat és a szükséges számításokat foglaljuk össze az 1. táblázatnak megfelelően.
2. Készítsünk ábrát a mérési adatokból, melyekre illesszünk egyenest a (6) egyenlet alapján. Határozzuk meg k_{1s} értékét és szórását (lásd Függelék; Excel LIN.ILL függvénye, Origin, QtiPlot, stb.). A meredekség meghatározásakor a kiugró pontokat ne vegyük figyelembe. Ha a mérési adatok szisztematikusan térnek el egy egyenestől, akkor (ha más okot nem tudunk mondani) inkább a reakció végén mért adatokat kell elhagyni, mert a $(V_\infty - V_t)$ adatok logaritmusának számítása ezen adatok kísérleti hibáit nagyjátja fel a legjobban.

²A termosztálás ideje alatt érdemes vízzel gyakorolni a fecskendővel történő mintavételt!

1. táblázat. A mérési eredmények összefoglalása.

$$T = \dots \text{ K}, C_{\text{HCl}} = \dots \text{ M}, V_{\text{MeAc}} = \dots \text{ cm}^3, V_{\infty} = \dots \text{ cm}^3$$

Mintavétel tényleges ideje	t/s	V_t/cm^3	$\frac{V_{\infty} - V_t}{\text{cm}^3}$	$\ln\left(\frac{V_{\infty} - V_t}{\text{cm}^3}\right)$

- C_{HCl} ismeretében kiszámoljuk C_S értékét és ennek, valamint k_{1s} értékének segítségével kiszámítjuk k_{2s} értékét és szórását a mérés hőmérsékletén (lásd Függelék: szórásterjedés).
- A (8) egyenlet alkalmazásával kiszámítjuk a metil-acetát savkatalizált hidrolízisének aktiválási energiáját: $E_a = \dots \text{ kJ/mol}$.

Megjegyzés:

A fecskendő használata a mintavételhez egy pipetta helyett azzal az előnnyel jár, hogy a mintavétel sokkal gyorsabban elvégezhető (5 – 10 másodperc a legalább fél perc helyett), és nem okoz hibát a mintavevő pipetta zsírosodása. Hátránya, hogy a kivett térfogat a legtöbb esetben nem pontosan $5,00 \text{ cm}^3$ (az eltérés akár 10 % is lehet). Azonban a kivett minta térfogata 1 %-on belül reprodukálható, ha a dugattyú peremét mindig pontosan az 5 cm^3 -t jelző vonalra állítjuk. A minták pontos térfogatának eltérése az 5 cm^3 -től csak az illesztendő egyenes tengelymetszetét változtatja meg, a meredekségét nem. Mivel az értékelés során csak a meredekséget használjuk fel, a térfogatok kismértékű (de reprodukálható) eltérése a végeredményt nem befolyásolja. Másrészt a fecskendő pontos térfogata is megállapítható azonos térfogatú kinyomott víz tömegének lemérésével a víz sűrűségének ismeretében.

Ellenőrző kérdések

1. Milyen reakció játszódik le a metil-acetát és a víz között?
2. Mikor pszeudo-elsőrendű egy reakció?
3. Milyen feltételek mellett lehet a metil-acetát savkatalizált hidrolízisét pszeudo-elsőrendű reakciónak tekinteni?
4. Mi a sósav szerepe a vizsgált reakcióban?
5. Milyen módon számítható az ecetsav koncentrációjából a metil-acetát koncentrációja a reakció adott t időpontjában?
6. Milyen összefüggés van a reakció adott t időpontjában a fogyás, a titráló minta térfogata és a koncentrációk között?
7. Hogyan fagyaszthatjuk be a reakciót a mintavétel időpontjában?
8. Milyen összefüggéssel és hogyan számítjuk ki a pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatót a titrálási adatokból?
9. Hogyan készítjük elő a mintát, hogy a reakció teljes végbemeneteléhez tartozó lúgfogyást meghatározhatjuk?
10. Írja fel egy elsőrendű reakció sebességi együtthatójának kiszámításához szükséges egyenletet a szükséges koncentrációkkal kifejezve!
11. Mi az Arrhenius-egyenlet és mire használható?
12. Készíteni kell 100 cm^3 $3,5\text{ M}$ töménységű HCl-oldatot. Hány cm^3 szükséges ehhez a rendelkezésre álló 37 tömegszázalékos $1,185\text{ g/cm}^3$ sűrűségű oldatból? $A_r(\text{H}) = 1,01$ és $A_r(\text{Cl}) = 35,45$.
13. Egy elsőrendű reakció sebességi együtthatója $25\text{ }^\circ\text{C}$ -on $0,12\text{ s}^{-1}$, valamint $40\text{ }^\circ\text{C}$ -on $0,39\text{ s}^{-1}$. Mekkora a reakció aktiválási energiája?
14. Egy elsőrendű reakcióban a reaktáns koncentrációja a kezdeti értékéről 10 perc alatt csökken a felére. Mekkora a reakció sebességi együtthatója?