

A benzol-diazónium-klorid bomlásának kinetikai vizsgálata

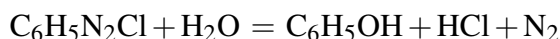
Elméleti alap: P.W. Atkins: *Fizikai Kémia*, 1.2 és 26.2–26.6 fejezet (8. és 780–796. oldal)

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:

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}, \quad (1)$$

ahol $[A]$ és $[A]_0$ a reaktáns adott időpontban, illetve a reakció elején érvényes koncentrációja, k a sebességi együttható és t az idő. Sztöchiometriai megfontolások alapján a képződő nitrogén anyagmennyisége minden időpillanatban pontosan megegyezik az elbomlott benzol-diazónium-klorid anyagmennyiségével. A képződési sebessége így ugyanúgy elsőrendű kinetikával, valamint ugyanazzal a sebességi állandóval jellemezhető, mint a reaktáns bomlása:

$$[\text{N}_2]_t = [\text{N}_2]_\infty (1 - e^{-kt}) \quad (2)$$

Ha a reakcióelegy feletti térben lévő gáz mennyiségét mérjük, akkor a képződött nitrogén mennyiségéből 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 méréssel 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 a képződő nitrogén mennyiségével. Hasonlóan, ha a reakció teljes lejátszódását követően a térfogat V_∞ , akkor a $V_\infty - V_0$ különbség arányos a maximálisan képződő nitrogén mennyiségével (valamint a kiindulási benzol-diazónium-klorid anyagmennyiséggel), azaz a (2) egyenletbe behelyettesítve:

$$(V_t - V_0) = (V_\infty - V_0)(1 - e^{-kt}) \quad (3)$$

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 sebességi együttható, valamint a maximálisan előállítható nitrogén mennyiség számolható.

A sebességi együttható hőmérsékletfüggése alapján a reakció aktiválási energiája (E_a) és az ún. preexponenciális tényező (A) is kiszámítható. A reakció sebességi együtthatóját több hőmérsékleten (T) meghatározva, majd az $\ln k - 1/T$ függvényt ábrázolva, az Arrhenius-egyenlet (4) alapján egyenest kapunk. A meredekségből az aktiválási energiát, a tengelymetszetből pedig a preexponenciális tényezőt számíthatjuk ki.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

2. A gyakorlat kivitelezése

2.1. A mérés előkészítése

A mérőrendszer vázlata az 1. ábrán látható.

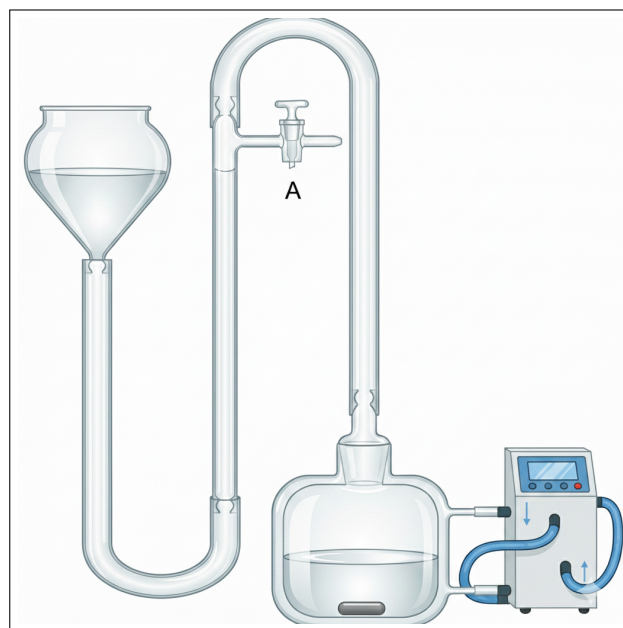
A mérés megkezdése előtt a legfontosabb a gázbüretta állapotának ellenőrzése és a termosztátok beállítása.

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

- nyissa ki az **A** csapot,
- vigye a körtét egy alacsonyabb állásba,
- zárja el az **A** csapot,
- vigye vissza a körtét egy magasabb állásba, és rögzítse.
- a termosztát beállítása, majd a megfelelő hőmérséklet elérése után, kb. 4-5 percnként olvassa le néhányszor a gázbürettát.

Ha a térfogat nem csökken, akkor a készülék megfelelő állapotban van. Ha a készülék ereszt, kérje a gyakorlatvezető segítségét. Először ellenőrizze, hogy a 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 ioncserélt vízzel pótolja.

A reakcióedényhez és a vízvezetékhez kapcsolt termosztáton állítsa be a kívánt legalacsonyabb hőmérsékletet, ami valamivel magasabb mint $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. indítsa el a víz keringtetését a reakcióedény köpenyében. A termosztát beállítására várva érdemes elkészíteni a benzol-diazónium-klorid oldatot.



1. ábra. A gyakorlaton használt mérőberendezés sematikus vázlata.

2.2. A benzol-diazónium-klorid oldat előállítása

A reakciót olvadó jég hőmérsékletén hajtja végre, ezért legalább 100 cm^3 desztillált vizet hűtse le jeges vízben!

Adjon egy 100 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 mérje ki), és jól rázza össze.

Második lépésként 8 cm^3 desztillált vízben oldjon fel $0,50\text{ g}$ nátrium-nitritet (NaNO_2), majd hűtse le az oldatot az olvadó jég hőmérsékletére.

Rázogatás és hűtés közben adja a már korábban előállított és jéghideg anilin-hidroklorid oldathoz kis részletekben a lehűtött nátrium-nitrit oldatot. A keletkező sárgásbarna oldatot töltse jelre ($100,0\text{ cm}^3$) az előzetesen jéggel lehűtött desztillált vízzel.

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

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

2.3. A mérés kivitelezése

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

Mérőhengerrel mérjen be a reakcióedénybe 25–30 cm³ benzol-diazónium-klorid oldatot, és állítsa össze újra a mérőrendszert. Indítsa meg a keverést is.

A keverés megindítása után körülbelül öt perc szükséges ahhoz, hogy a lehűtött oldat felvegye a reakcióedény hőmérsékletét. Ekkor zárja el az A csapot, és egyúttal indítsa 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 olvassa le, amikor a gázbürettában lévő folyadékszint odaér.

Legalább 20–25 leolvasást végezzen el kb. 25–50 perc alatt, lehetőség szerint egy perces különbségekkel. Alacsonyabb hőmérsékleten (30 °C körül) hosszabb, magasabb hőmérsékleten (40 °C körül) rövidebb ideig kövesse a reakciót. A reakció közben ellenőrizze néhányszor a termosztát hőmérsékletét is.

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

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

3. A mérési eredmények kiértékelése

- Az egyes hőmérsékleteken mért eredményeit foglalja össze egy táblázatban az 1. táblázat szerint:

1. táblázat. A mérési eredmények összefoglalása.

$$T_1 = \dots\dots\dots T_2 = \dots\dots\dots T_3 = \dots\dots\dots$$

t (s)	$V_{t,1} - V_{0,1} / \text{cm}^3$	$V_{t,2} - V_{0,2} / \text{cm}^3$	$V_{t,3} - V_{0,3} / \text{cm}^3$

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

- A mérési pontokat a V_t – t diagramon (minden adatsor egy ábrán) ábrázolja. Határozza meg a sebességi együtthatót különböző hőmérsékleteken a (3) egyenlet alapján, nemlineáris paraméterbecsléssel. Értelmezze és értékelje az így számított sebességi együttható és V_∞ értékeket, valamint ezek változását a hőmérséklet függvényében.
- Számítsa ki és adja meg a reakció felezési idejét az egyes hőmérsékleteken.
- A különböző hőmérsékleteken mért sebességi együtthatók alapján az Arrhenius-egyenlet (4) segítségével grafikusan határozza meg a reakció aktiválási energiáját és a preexponenciális tényezőt. Ha kettőnél több hőmérsékleten végezte a méréseket, a legkisebb hibanégyzetek módszerét alkalmazza az egyenesillesztéshez.

Adja 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 sztöchiometria 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!