

Elsőrendű reakció sebességi állandójának meghatározása

1. Elméleti áttekintés

A reakciókinetikai vizsgálatok célja egy adott reakció mechanizmusának felderítésre, melyhez a reakció bruttó rendjének, valamint az egyes reaktánsokra vonatkozó részrendek ismerete nagy segítséget jelent.

Homogén fázisú reakcióknál a sebességi egyenletet a következő formában írhatjuk fel:

$$r = k[A]^{\beta_a}[B]^{\beta_b}\dots[N]^{\beta_n} \quad (1)$$

ahol β_a , β_b , β_n az egyes reaktánsok részrendjei és $\beta = \beta_a + \beta_b + \dots + \beta_n$ a reakció bruttó rendje. A reakció rendjének birtokában a fenti egyszerű reakciókra a sebességi állandó kiszámítható, ha rendelkezésünkre állnak a megfelelő körülmények között mért koncentráció-idő adatpárok. A reakciórend és a sebességi állandók meghatározására kidolgozott számos eljárás közül az alábbiakban ismertetésre kerülő módszerek a gyakorlatok mérési eredményeinek feldolgozásához alkalmazhatók.

A sebességi egyenletek felhasználása

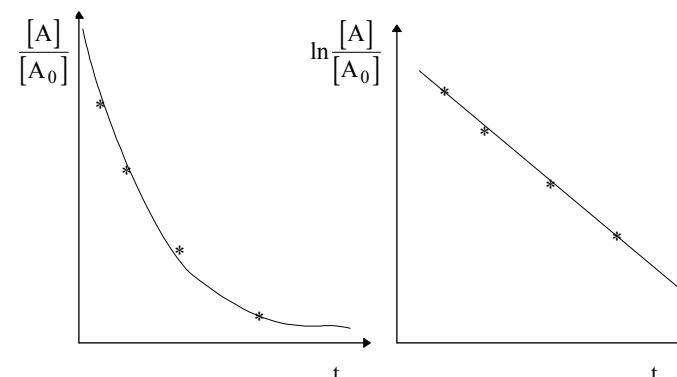
Elsőrendű elemi reakcióknál a sebességi egyenlet határozatlan integrál alakja grafikus kiértékelésre ad lehetőséget:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad (2)$$

Ábrázolva a $\ln[A]$ értékeket az idő függvényében egyenest kapunk, melynek meredeksége $-k$, a sebességi állandó értéke lesz. Műszeres mérés esetén általában nem közvetlenül koncentrációt mérünk (és olvasunk le), hanem egy, a koncentrációtól függő fizikai mennyiséget (ill. ennek változását), melyet a továbbiakban z -vel jelölünk. Könnyű belátni, hogy a reakció kezdetekor ($t=0$) mért z_0 , valamint a reakció teljes lejátszódása után ($t=\infty$) mért z_∞ mennyiségek különbsége a teljes elreagált anyagmennyiséggel és így $[A]_0$ -lal arányos, ha z és $[A]$ között lineáris függvénykapcsolat áll fenn. A tetszőleges t időpillanatban mért z_t jel és z_∞ segítségével a mindenkor koncentráció $[A]$ fejezhető ki. Behelyettesítve a (2) egyenletbe,

$$\ln \frac{z_\infty - z_t}{z_\infty - z_0} = -kt \quad (3)$$

összefüggés nyerhető.



1.ábra. Elsőrendű reakció sebességi állandójának meghatározása

Az $A + B \rightarrow C + D$ általános másodrendű reakciók sebességi egyenlete is linearizálható:

$$\ln \frac{[A]}{[B]} = kt([A]_0 - [B]_0) - \ln \frac{[A]_0}{[B]_0} \quad (4)$$

A mért fizikai mennyiséggel kifejezve egyszerűsítés után:

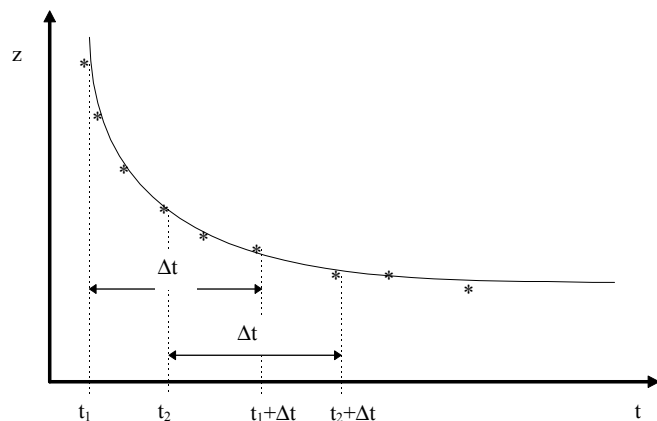
$$\ln \frac{[B]_0(z_\infty - z_0) - [A]_0(z_t - z_0)}{[B]_0(z_\infty - z_t)} = kt([A]_0 - [B]_0) \quad (5)$$

Ismerve az A, B reaktánsok kiindulási koncentrációit, valamint a $(z-t)$ adatpárokat a sebességi állandó egyszerűen számítható a fenti egyenletből. Mint az látható, a sebességi egyenletekből egy adatpár birtokában is kiszámítható a sebességi állandó értéke. A pontosság növelése érdekében azonban célszerűbb a méréseket nagyobb konverzió-tartományban elvégezni és a sebességi állandót a legkisebb négyzetek módszerével illesztett egyenesből becsülni.

Guggenheim módszere

Amint az a (3) egyenletből látható, egy elsőrendű reakció sebességi állandójának meghatározásához szükség van a reaktáns koncentrációjával arányos z fizikai mennyiség $t=0$ és $t=\infty$ -nél történő meghatározására is. A gyakorlatban ez sokszor nehézséget jelent, ugyanis gyors reakcióknál z_0 értéke, míg lassú reakcióknál z_∞ csak pontatlanul, körülményesen mérhető meg. E mérés technikai nehézségek Guggenheim módszerével a következő képpen küszöbölhető ki:

Mérjük z_t értékét a t_1, t_2, t_3, \dots és a $t_1+\Delta t, t_2+\Delta t, t_3+\Delta t, \dots$ időpontokban, ahol Δt : **állandó** időintervallum. (Ha pl. a mérést 12, 18. és 27. másodpercben végeztük, akkor $\Delta t=30$ s esetén mérjük a 42, 48. és 57. másodpercben is.)



2. ábra. Elsőrendű reakció sebességi állandójának meghatározása Guggenheim-módszerével

A (3) sebességi egyenlet exponenciális alakjába helyettesítve előbb t majd $t+\Delta t$ értékeket, és a kapott egyenleteket átrendezve:

$$z_t - z_\infty = (z_0 - z_\infty) e^{-kt}$$

$$z_{t+\Delta t} - z_\infty = (z_0 - z_\infty) e^{-k(t+\Delta t)}$$

Képezzük ez utóbbi két egyenlet különbségét, így logaritmálás után a következő összefüggéshez jutunk:

$$\ln(z_t - z_{t+\Delta t}) = -kt + \ln(z_0 - z_\infty)(1 - e^{-k\Delta t}) \quad (6)$$

Látható, hogy a jobb oldalon szereplő kifejezés második tagja konstans, hiszen a reakció során z_0, z_∞ nem változik és Δt -t is állandónak választottuk. Ezért ha az egyenlet bal oldalát t függvényében ábrázoljuk egyeneshez jutunk, amelynek meredeksége 'k', a keresett sebességi állandó.

E fenti módszer alkalmazásakor tehát nincs szükségünk sem z_0 , sem z_∞ értékekre. Meg kell azonban jegyezni, hogy Δt értékét gondosan, a lehetőségeknek megfelelően minél nagyobbra kell megválasztani. A keresett sebességi állandó ugyanis pontosabban becslhető, ha nagy konverziótartományban mérünk, és Δt értéke megközelíti a reakció felezési idejét.

Kezdeti sebességek módszere

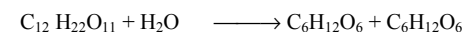
Több komponensből álló rendszereknél általában nem valósítható meg minden egyes összetevő koncentrációjának időbeni nyomonkövetése. A reakciórend ill. a sebességi állandó ebben az esetben is egyszerűen megállapítható. A (1) egyenletet logaritmálva

$$\ln r = \ln k + \beta_a \ln[A] + \beta_b \ln[B] + \dots + \beta_n \ln[N] \quad (7)$$

formát nyerjük. Ha az összes reaktáns kiindulási koncentrációját pl. az A-komponens kivételével állandón tartva különböző $[A]_0$ értékeknél meghatározzuk a térfogattal osztott reakciósebességet, $\ln r - \ln[A]_0$ ábrázolásban egyenest kapunk, melynek meredeksége β_a . Meg kell jegyezni, hogy a (1) egyenlet csak a reakció kezdetére, azaz a kis konverziótartományban igaz. Így a módszer alkalmazásánál a következőre kell ügyelnünk: a kezdeti koncentrációkkal felírt (1) egyenlet akkor érvényes, ha csak kis konverzió tartományban (a felezési időnél jóval kisebb, $t < 0.05 t_{1/2}$) mérünk.

2. Nádcukor inverziójának mérése

Mint tudjuk a szacharóz (nádcukor) diszacharid, mely savas körülmények között hidrolizál. A hidrolízis eredményeképpen D-glükóz (szőlőcukor) és D-fruktóz (gyümölcs-cukor) keletkezik az alábbi bruttó egyenlet szerint:



A reakció pszeudo elsőrendű folyamat: ha az oldat elég híg, a víz koncentrációjának megváltozását figyelmen kívül hagyhatjuk. A reakció tiszta vizes oldatban is végbemegy, de nagyon lassan, híg savak azonban katalizálják a folyamatot. Ekkor a reakciósebesség a sav koncentrációjával lesz arányos. Mivel a reakció elsőrendűnek tekinthető, a (3) egyenlet értelmében a reakció sebességi állandója egyszerűen kiszámítható, ha valamely, a

koncentrációval arányos fizikai paraméter időbeni változását mérjük. Jelen esetben e fizikai mennyiség az oldat optikai forgatóképessége.

Az optikai forgatóképesség mérése azért ad információt a reakció előrehaladásáról, mert vizsgálni kívánt rendszerünkben több optikailag aktív komponens is van: a szacharóz oldata (+) jobbra forgatja a lineárisan polarizált fény síkját, míg a hidrolízis termékeinek vizes oldata balra (-) forgató.

Az optikai aktivitás aszimmetrikus felépítésű anyagok esetében észlelhető jelenség. Az illető anyagokban a jobbra ill. balra cirkulárisan polarizált fény sebessége (azaz a közeg törésmutatója a két fényre nézve) eltérő. Ez azt eredményezi, hogy ha a kétféle sugarat egyszerre bocsátjuk az anyagra, az áthaladás után fáziskülönbség lesz mérhető köztük. Ennek alapján érthető, hogy a lineárisan polarizált fény - mely jobbra és balra cirkulárisan polarizált fény eredője - rezgési síkja eltérül az anyagon való áthaladás közben.

Az l hosszúságú küvetában a szögelfordulást a következő egyenlettel definiáljuk:

$$\alpha = \frac{10\pi l}{\lambda} (n_l - n_d)$$

ahol l - a küvetta hossza (dm)

λ - a beeső fény hullámhossza (cm)

n_l - a közegnek a balra forgató fényre vonatkozó törésmutatója

n_d - a közegnek a jobbra forgató fényre vonatkozó törésmutatója

A fajlagos forgatóképesség definíció szerint az szög, mellyel az 1 g/cm³ koncentrációjú anyag 1 dm-es úthosszon síkban polarizált, λ hullámhosszú fényt elforgatja. Tekintettel arra, hogy a forgatóképesség a hullámhossztól és a hőmérséklettől is függ, a gyakorlatban a különböző anyagok forgatóképességét a nátrium D vonalára adják meg, 20 vagy 25 °C-on.

3. A gyakorlat leírása

Kapcsoljuk be a polarimétert, a pontos méréshez a készüléknek mintegy 30 perc melegeedésre van szüksége (A készülék leírása és használata a függelékben található).

Készítsünk el 100 cm³ 30 m/m %-os nádcukor, valamint 50 cm³ 5 M sósavat. Az alábbi táblázatból a gyakorlatvezető jelöli ki az összeállítandó rendszereket.

Sorszám	cukor oldat (cm ³)	sósav (5 mol dm ⁻³) (cm ³)	desztillált víz (cm ³)
1	10	10	0
2	10	5	5
3	10	2	8
4	5	10	5
5	5	5	10
6	5	2	13
7	3	10	7
8	3	5	12
9	3	2	15

Pipetázzuk a cukoroldatot és a desztillált vizet egy tiszta, száraz főzőpohárba, majd adjuk hozzá a megfelelő mennyiségű sósavat. A stopperórát akkor indítsuk, mikor a sav fele már a főzőpohárban van. Alaposan keverjük össze az elegyet, majd az oldat egy részletével öblítsük át a polarimétercsövet. Ezután buborékmentesen töltsük meg a hengerküvetát, zárjuk le a dugókkal, helyezzük a készülékbe. Olvassuk le a forgatóképességet két tizedes pontossággal percenként, míg az oldat forgatóképességének percenkénti változása az első változás harmadára csökken. Amennyiben a forgatóképesség változása gyors, a méréseket sürsítjük.

A cukoroldat kiindulási forgatóképességének (z_0) meghatározása céljából állítsuk össze a rendszert úgy, hogy a cukoroldathoz sav helyett is desztillált vizet töltünk. A polarimétercső gondos kimosása és átöblítése után határozzuk meg az oldat forgatóképességét.

Mivel a reakció teljes lejátszódásához órákat kellene várnunk, a t_{∞} -hez tartozó z_{∞} értéket úgy kapjuk, hogy Erlenmeyer lombikba ismét összeállítjuk az eredeti cukor-sav elegyet, lazán bedugaszoljuk, majd vízfürdőn (a karamellizálódást elkerülendő legfeljebb 65-70 °C-on) melegítjük 30-35 percig meggyorsítva ezzel a reakció lejátszódását. Az eredeti hőmérsékletre történő lehűtés után mérjük ezen oldat forgatóképességét is.

4. A mérési eredmények kiértékelése

Értékeljük ki a mérési eredményeket az alábbiak szerint:

Gyakorlat sorszáma:

$$z_0 = \quad (^\circ) \quad z_\infty = \quad (^\circ)$$

idő(perc)	z_t ($^\circ$)	$z_t - z_\infty$ ($^\circ$)	$\ln(z_0 - z_\infty) -$ $\ln(z_t - z_\infty)$	k
1.				
2.				
...				

Ábrázoljuk a negyedik oszlop értékeit az idő függvényében, és határozzuk meg a sebességi állandó értékét grafikusan is. Számítsuk ki a sebességi állandó értékét Guggenheim módszerével is. Válasszuk ehhez Δt értékét legalább 15 percnél.

idő(perc)	z_t ($^\circ$)	$z_t - z_{t+\Delta t}$ ($^\circ$)	$\ln(z_t - z_{t+\Delta t})$
1.			
2.			
...			

Ábrázoljuk $\ln(z_t - z_{t+\Delta t}) - t$ az idő függvényében és a kapott egyenes iránytangenséből számítsuk ki a sebességi állandót.

Melléklet

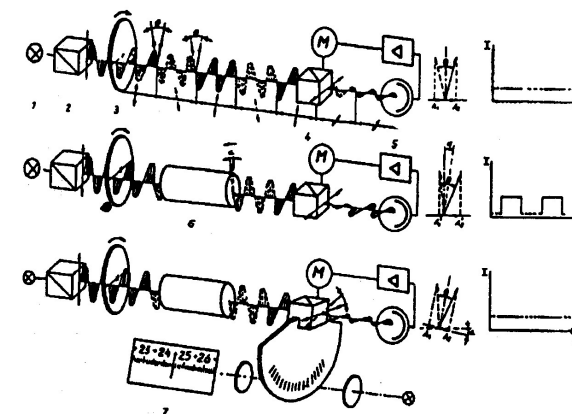
POLAMAT-A polariméter (ZEISS)

A POLAMAT-A polariméter teljesen automatizált, nagysebességű mérőkészülék, mely általános polarimetriás mérésekre, valamint rutin analízisre egyaránt alkalmas.

A készülék felépítése és működési elve

Az egyenáramú, nagynyomású higanylámpából érkező fény polarizátoron történő áthaladás után lineárisan polárossá válik. A lineárisan polarizált fény egy kvarclemezből álló modulátorra esik, mely a beeső fény síkjától jobbra ill. balra 25° hálózati frekvenciával rezeg. Az analízator e két sugárnyalábnak csak az analízator irányába eső komponensét engedi át. Amennyiben a polarizátor és analízator iránya egybe esik (nulla állás), a moduláció után keletkező két sugárnyaláb intenzitása megegyezik. Az analízator mögött elhelyezkedő módon kialakított elektronikája biztosítja, hogy az analízator beállító motor a nullhelyzetben nem kap áramot. Amennyiben a mintatérbe optikailag aktív anyagot tartalmazó küvetát helyezünk, ez a polarizátorról érkező fény síkját valamely szöggel elforgatja. Ennek következtében a moduláció után a detektorra érkező két sugárnyaláb intenzitása eltérő lesz. Az intenzitások különbsége erősítés után az analízator forgató motorhoz jut (vezérlőjel formájában), és a motort addig forgatja (a motor pedig az analízator), míg az intenzitás értékek ismét ki nem egyenlítődnek. A motor (ill. az analízator) a kiindulási állapothoz mért elfordulási szögét a készülék előlapján lévő skálán olvashatjuk le.

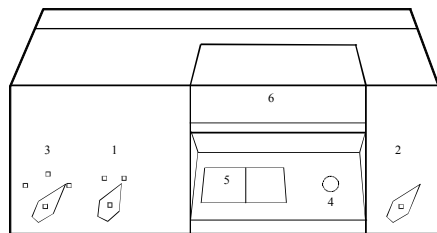
Tekintettel arra, hogy a forgatóképeség függ a megvilágító fény hullámhosszától, a készülékben a polarizátor és az analízator elé féminterferenciás szűrőket építettek be, melyek lehetővé teszik - a minta optikai tulajdonságaitól függően - az optimális hullámhosszon történő mérést.



F.1 ábra A POLAMAT-A működési elve: 1 - fényforrás, 2 - polarizátor, 3 - modulátor, 4 - analízator, 5 - detektor, 6 - minta, 7 - kijelző, M - analízator forgató motor, I - a jel relatív intenzitása

A készülék kezelése

Csatlakoztassuk a készüléket a 220 V-os hálózathoz. A készülék előlapján található főkapcsolóval kapcsoljuk be a műszert és hagyjuk legalább 20 percen át melegedni. Válasszuk ki - a gyakorlatvezető útmutatása alapján - a mérés hullámhosszát és állítsuk be mind a fényforrás, mind a detektor előtt a megfelelő színszűrőket. A küvettaház fedelének felnyitása után egy belső fedéllel záródó, termosztálható mintatartót találunk, ennek felnyitáskor mágnessel rögzíthető a mintatér hátsó falához. Méréskor a küvettát a fényútba helyezzük és a mérést mindkét fedél zárása után kezdhetjük meg. A skálán megjelenő értékeket a következőképpen olvassuk le: a skála középső részén látható az elforgatás szöge előjellel együtt tizedfok pontossággal, melyet a skála alsó és felső részén elhelyezkedő két ék alakú jel között kell leolvasni. Amennyiben ennél pontosabb leolvasásra van szükségünk, az ékek mellett (alul jobb, felül bal irányban) található segédskálán a század fokokat egy fénycsík jelzi. Ha a kiindulási irányhoz képest negatív irányba forogat a minta, a felső segédskálán olvashatók le a századok, ha pozitív irányba forogat, akkor az alsó segédskálát kell használni.



F.2 ábra. A POLAMAT-A kezelőszervei:

- 1-főkapcsoló,
- 2-megvilágító fény hullámhosszának beállítója, 3-detektor erősítőjének beállítója,
- 4-skála nullázó,
- 5-skála,
- 6-küvettaház

Mérés

A gyakorlatvezető által kijelölt küvettát először desztillált vízzel mossuk ki, majd mérés előtt öblítsük át a mérendő oldat kis részletével. Töltsük meg buborékmentesen a küvettát, és hosszirányban keresztülnézve rajta győződjünk meg, hogy a fényútba nem került-e buborék. Zárjuk le a küvetta betöltő nyílásait a küvettához tartozó záródugókkal, majd a külső és belső mintatér fedeleinek felnyitása után helyezzük a küvettát a küvettatartóba, majd toljuk annak bal oldalára. A mintatér fedeleinek lezárása után a forgatóképesség értékét olvassuk le a skálán.