

Kinetická diferenční analýza směsi alkoholů.

Metoda je založena na dostatečně rozdílných reakčních rychlostech 1-butanolu a 2-butanolu s anhydridem kyseliny octové. K volbě vhodného objemu vzorku a k vypočtení výsledku analýzy je třeba znát celkové množství hydroxysloučenin v analyzovaném vzorku, což může být stanoveno například acetylačním postupem. Průběh reakce je sledován tak, že v určitých časových intervalech se odebírá z reakční směsi alikvótní podíl a v něm se stanoví množství uvolněné octové kyseliny titrací alkoholickým roztokem hydroxidu draselného.

Činidla.

Acetanhydrid p.a.

Pyridin p.a., bezvodý,

1-butanol p.a.

2-butanol p.a.

Hydroxid draselný, methanolický roztok o koncentraci $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$

Asi 6 g hydroxidu draselného p.a. se rozpustí ve 200 ml bezvodého methanolu v 500 ml odměrné baňce a doplní se methanolem po značku. Roztok se zfiltruje a uchovává se chráněn před vlhkostí a oxidem uhličitým.

Titř připravěného roztoku se stanoví na benzoovou kyselinu. Asi 500 mg benzoové kyseliny se odváží do titrační baňky, rozpustí se v 10 ml pyridinu, přidá se 5 ml destilované vody, 4 kapky směsného indikátoru (fenolftalein a nilská modř) a titruje se připraveným roztokem hydroxidu draselného na téměř bezbarvý tón (se slabě růžovým nádechem).

Benzoová kyselina p.a.

Směsný indikátor

2 díly (0,1% m/v) nilské modře ve (50% m/v) směsném rozpouštědle voda-ethylalkohol a 1 díl (1% m/v) fenolftaleinu v ethylalkoholu.

Provedení analýzy.

Do 25 ml kádinky se napipetuje takové množství analyzované směsi 1-butanolu a 2-butanolu, aby odpovídalo přibližně 0,025 molu alkoholu. Předložená směs se kvantitativně nasaje do zvážené skleněné fíolky, zataví se a zváží. Do další 25 ml kádinky se vnese asi 10 ml pyridinu, navážený vzorek ve skleněné fíolce se rozbije pod pyridinem a kvantitativně se převede do 100 ml odměrné baňky (kádinka se důkladně opláchne pyridinem).

Celkové množství použitého pyridinu při rozpouštění a oplachování kádinky má být asi 90 ml. Odměrná baňka se vzorkem v pyridinu se ponechá temperovat ve vodní lázni (není nutné pracovat při kontrolované teplotě, nevyžaduje se znalost rychlostních konstant probíhající reakcí). Do odměrné baňky se napipetuje 5 ml acetanhydridu, zaznamená se čas, při kterém začala reakce probíhat, reakční směs se důkladně promíchá, baňka se doplní pyridinem po značku a znovu se reakční směs důkladně promíchá.

Pro přípravu slepého pokusu se do 100 ml odměrné baňky napipetuje 5 ml acetanhydridu a baňka se doplní po značku pyridinem. Slepý pokus je vhodné připravit před započtením analýzy vzorku.

Do 100 ml titrační baňky se zábrusem se vnese 5 ml destilované vody a v časových intervalech 10, 20, 40, 60, 150, 200, 250 a 300 minut se napipetuje 10 ml reakční směsi s analyzovanou směsí alkoholů. Titrační baňka se uzavře a po 15 minutách, kdy proběhne rozklad nadbytečného množství acetanhydridu, se uvolněná octová kyselina titruje odměrným roztokem methanolického hydroxidu draselného na směsný indikátor (nilská modř a fenolftalein). Stejným postupem se provede analýza slepého pokusu.

Na základě výsledků titrací se provede výpočet koncentrace rychleji reagující složky (1-butanolu) a pomaleji reagující složky (2-butanolu) v analyzovaném vzorku.

Výpočet.

Acetylační reakce jsou závislé na koncentraci reaktantu i činidla (reakce 2. řádu). Nutnou podmínkou pro úspěšné použití kinetické analýzy směsi alkoholů je dostatečný rozdíl v reakčních rychlostech (rychlostních konstantách) složek směsi s acetanhydridem za daných podmínek. Pro reakci 1-butanolu a 2-butanolu s acetanhydridem je tato podmínka splněna. Titracemi byla sledována změna koncentrace acetanhydridu v průběhu reakce.

Označíme-li acetanhydrid jako B, reagující alkohol jako A, potom pro okamžitou rychlost reakce 2. řádu platí vztah (3.7-3)

$$-\frac{dc_B}{dt} = kc_B \cdot c_A \quad (3.7-3)$$

Označíme-li počáteční koncentraci činidla b_0 , počáteční koncentraci látky a_0 a okamžité množství spotřebovaného činidla x , dostaneme vztah (3.7-4)

$$-\frac{dc_B}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(b-x)(a-x) \quad (3.7-4)$$

Integrací rovnice (3.7-4) v mezích $t = 0; x = 0$ a $t = t; x = x$ dostaneme vztah (3.7-5)

$$kt = \frac{2,3}{(b-a)} \cdot \log \frac{a(b-x)}{b(a-x)} \quad (3.7-5)$$

Probíhají-li vedle sebe dvě nevratné reakce 2. řádu mezi činidlem a dvěma látkami, A_1 a A_2 , dostává rovnice (3.7-4) tvar (3.7-6)

$$\frac{dx}{dt} = k_1(b-x)(a_1-x_1) + k_2(b-x)(a_2-x) \quad (3.7-6)$$

kde a_1 je počáteční koncentrace rychleji reagující složky A_1 ve směsi,

a_2 je počáteční koncentrace pomaleji reagující složky A_2 ve směsi,

x_1 je úbytek koncentrace látky A_1 v daném okamžiku,

x_2 je úbytek koncentrace látky A_2 v daném okamžiku,

x je úbytek koncentrace činidla B v daném okamžiku.

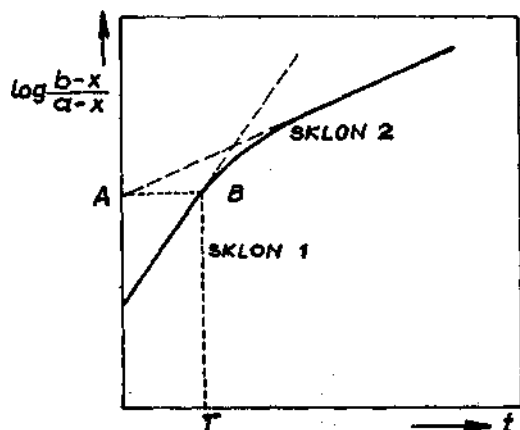
Dále platí vztahy (3.7-7) a (3.7-8)

$$x = x_1 + x_2 \quad (3.7-7)$$

$$a = a_1 + a_2 \quad (3.7-8)$$

kde a je počáteční koncentrace dané funkční skupiny, kterou musíme znát nebo analyticky zjistit. U vzorků směsi 1-butanolu a 2-butanolu se a zjistí z navážky vzorku, protože vzorky jsou připraveny jako směsi alkoholů v různých poměrech. Počáteční koncentrace činidla (acetanhydridu) b se vypočítá z titrace slepého pokusu.

Obr.č.1 : Logaritmická extrapolační metoda pro reakce druhého řádu



Závislost pro reakci 2. řádu vyjádřenou rovnicí (3.7-5) můžeme znázornit vynesáním $\log \frac{b-x}{a-x}$ proti t a

dostaneme přímku.

Vyneseme-li tutéž závislost pro děj vystižený rovnicí (3.7-6) dostaneme, v případě, že k_1 je dostatečně odlišná od k_2 , graf znázorněný na obrázku č. 9. Graf se skládá zhruba ze dvou lineárních větví. Druhá lineární větev (sklon 2) odpovídá situaci, kdy prakticky rychleji reagující složka již zreagovala a směrnice je charakterizována rychlostní konstantou k_2 . Pro tuto část grafu tedy platí $x_1 \rightarrow a_1$ (A_1 , zreagovala) a v rovnici (3.7-6) se může vypustit první člen na pravé straně. Jestliže $x_1 = a_1$ lze s využitím rovnic (3.7-7) a (3.7-8) upravit vztah (3.7-6) na vztah (3.7-9)

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2(b-a_1-x_2) \cdot (a-a_1-x_2) \quad (3.7-9)$$

Integrací rovnice (3.7-9) se dostane vztah (3.7-10)

$$kt = \frac{2,3}{(b-a)} \cdot \log \frac{(a-a_1)(b-a_1-x_2)}{(b-a_1)(a-a_1-x_2)} \quad (3.7-10)$$

$$\text{Závislost } \log \frac{b-a_1-x_2}{a-a_1-x_2} = \log \frac{b-x}{a-x} = f(t) \quad (3.7-11)$$

se extrapoluje na nulový čas. Při $t = 0$ je zřejmé $x_2 = 0$ a tedy číselná hodnota odečtená v bodu A je dána vztahem (3.7-12)

$$A = \log \frac{b - a_1}{a - a_1} \quad (3.7-12)$$

Z této rovnice se může vypočítat koncentrace rychleji reagující složky a_1 . O správnosti úvahy se lze přesvědčit výpočtem úseku na ose pořadnic přímky se sklonem 2 dané rovnicí (3.7-10).

Výpočet a_1 lze provést i graficky. V bodě B charakterizovaném časem T zreagovalo takové množství směsi, které odpovídá počátečnímu množství rychleji reagující složky a_1 a podle vztahu (3.7-13) se tedy $a_1 = x_T$,

$$\log \frac{b - a_1}{a - a_1} = \log \frac{b - x_T}{a - x_T} \quad (3.7-13)$$

Sestrojí-li se z experimentálních hodnot graf závislosti $x = f(t)$, lze z tohoto grafu pro čas T odečítat přímo a_1 . Složení binární směsi se vypočítá ze vztahu (3.7-14)

$$A_1 (\%) = \frac{a_1 \cdot 100}{a} \quad (3.7-14)$$

Siggia a Hanna uvádí, že nelze použít stejné koncentrace činidla a směsi ($b = a$), protože logaritmický člen rovnice (3.7-5) nabývá nulové hodnoty. Reilley a Papa zpracovali i tento případ a pro $a = b$ platí vztah (3.7-15)

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x)(a_1 - x) + k_2(a - x)(a_2 - x_2) \quad (3.7-15)$$

Nechá-li se zreagovat všechna rychleji reagující složka rovnice (3.7-15) v mezích $t = 0$, $t = t$ a $x = x_1$, $x = x$ a s využitím rovnic (3.7-7) a (3.7-8) se dostane vztah (3.7-16)

$$\int_0^t k_2 dt = \int_{x_1}^x \frac{dx}{(a - x)^2} = \frac{x - a_1}{a_2(a - x)} \quad (3.7-16)$$

a dále vztah (3.7-17)

$$x = k_2 a_2 (a - x) t + a_1 \quad (3.7-17)$$

Vynesením x proti $(a - x) t$ se dostane přímka, kde a_1 se může přímo odečítat jako úsek na ose pořadnic. Známe-li konstantu k_2 pro určitou teplotu a měření se provede přesně při této teplotě, lze a_1 určit pouze z jediného bodu. Dosazením za a_2 z rovnice (3.7-8) se získá vztah (3.7-18)

$$a_1 = \frac{[x - k_2(a - x)t] \cdot a}{[1 - k_2(a - x)t]} \quad (3.7-18)$$

Dělením dvou rovnic (3.7-17) pro dva různá časy t , t' a další úpravou se získá rovnice (3.7-19)

$$a_1 = \frac{x - \frac{(a - x)t \cdot x'}{(a - x')t}}{1 - \frac{(a - x)t}{(a - x')t'}} \quad (3.7-19)$$

kteřá umožňuje výpočet ze dvou experimentálních měření. Podobně lze vypočítat i obsah pomaleji reagující komponenty. Podmínkou udaného postupu je, aby měření byla provedena v časech, kdy zreagovalo již minimálně 99% reaktivnější složky binární směsi.

Literatura:

Staňková O., Čáp L.: Vybrané metody z analýzy org. sloučenin, Olomouc 1991.