

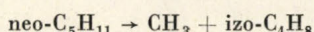
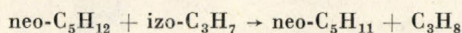
# A neopentán azoizopropánnal szenzibilizált bomlásának kinetikája

SZIROVICZA LAJOS és MÁRTA FERENC

## Bevezetés

A neopentil gyök metil gyökre és izobuténre történő szétesésének kinetikáját már többen tanulmányozták<sup>1, 2, 3</sup>. A különféle módszerekkel kapott eredmények azonban nincsenek egymással összehangban (lásd 6. táblázat), ezért ezt a reakciót a korábbiaktól eltérő módszerrel újra megvizsgáltuk.

Jelen dolgozatunkban az alábbi elemi folyamatok kinetikájával foglalkozunk:



Ez a munka folytatása a szénhidrogén gyökök reakcióira vonatkozó vizsgálatainknak<sup>4</sup>.

## Kísérleti módszerek

Izopropil gyököket neopentán és azoizopropán elegyében az azoizopropán gázfázisú hőbontásával állítottunk elő.

Az elemi reakciók sebességi állandóit az elemi folyamatok kompetíciója alapján határoztuk meg. Módszerünk azon alapult, hogy a tanulmányozott elemi folyamatok sebességét ismert sebességi állandójú folyamat (pl. az izopropil gyök kombinálódása) sebességéhez viszonyítottuk.

Kísérleteinket sztatikus rendszerű vákuumkészülékben végeztük. Ez a berendezés a hagyományos kinetikai készülék módosításával készült<sup>5</sup>.

A 0,1 dm<sup>3</sup> térfogatú reakcióedény pyrex üvegből készült. Kísérleteinkhez három különböző fajlagos felületű reakcióedényt használtunk (felület/térfogat viszony = 11, 86, 178 dm<sup>-1</sup>).

A reakcióedényt automatikus vezérlésű kályhába helyeztük, melynek hőmérsékletét 0,1 K pontossággal tudtuk tartani, abszolút értékét pedig  $\pm 1$  K pontossággal reprodukálni.

A készülék azoizopropánnal érintkező részeit sötétben tartottuk. Berendezésünkön kenőanyagmentes szelepeket alkalmaztunk.

A készüléknek, valamint a mintavevő és analizáló rendszernek a reakció termékeivel érintkező részeit 333 K-re melegítettük, hogy elkerüljük a kondenzációt és adszorpciót.

A termékek analízise Hewlett-Packard 5750G gázkromatográfán történt. Gázkromatográfiai oszlopok:

a) 3,3 m, 20%-os didecil-ftalát Chromosorb W hordozón; 343 K.

b) 3,3 m, aktivált alumíniumoxid, programozott fűtés 325–473 K között.

c) 3,3 m, 20%-os szkvalán Chromosorb W hordozón; 338 K.

A gázkromatográfiai analízishez a neopentánt használtuk belső standardnak. A lángionizációs detektort a termékek és a neopentán keverékeivel kalibráltuk. A kinetikai

értékeléshez szükséges kezdeti képződési sebességeket a koncentráció–idő görbéből határoztuk meg a görbéhez húzott érintő meredekségéből.

Az azoizopropánt a Renaud–Leitch módszerrel<sup>6</sup> állítottuk elő, majd intenzív vizes mosással és többszöri mélyhőmérsékletű desztillációval tisztítottuk (tisztasága 99,6%, szennyeződések: aceton és dietiléter). A neopentánt (Fluka 99,92%-os tisztaságú; szennyeződések: bután, izopentán) felhasználás előtt többlépcsős desztillálásnak és gáztalanításnak vetettük alá a cseppfolyós levegő hőmérsékletén.

## Kísérleti eredmények és tárgyalásuk

Vizsgálatainkat 512–571 K között, 8% azoizopropánt tartalmazó neopentán-azoizopropán keverékben végeztük. A reakcióelegy kiindulási nyomását 2–40 kN m<sup>-2</sup> között változtattuk.

A reakcióban az alábbi vegyületek képződését mutattuk ki: CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, izo-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, 2,3-dimetil-bután (rövidítve: DMB), izo-oktán (rövidítve: IO) valamint néhány esetben 2,2,5,5-tetra metil-hexán. Jellegzetes termékösszetételt az 1. táblázatban mutatunk be. (A táblázatban és a továbbiakban a neopentánt NP-vel, az azoizopropánt AIP-vel rövidítjük).

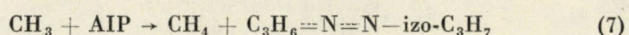
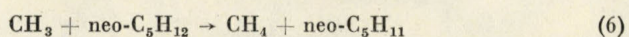
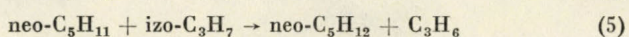
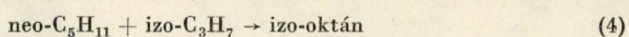
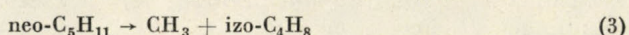
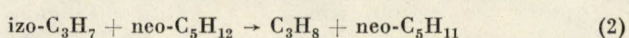
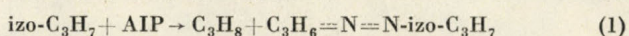
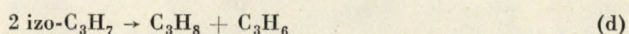
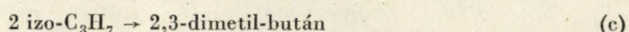
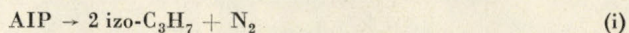
### 1. táblázat

A termékek százalékos eloszlása az AIP–NP rendszerben

CH <sub>4</sub>	0,8
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	38,6
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	30,2
izo-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0,8
2,3-dimetilbután	28,8
izo-oktán	0,7
Összesen:	99,9

$T = 522$  K;  $[\text{NP}] = 2,8 \cdot 10^{-3}$  mól dm<sup>-3</sup>;  $[\text{AIP}] = 2,1 \cdot 10^{-4}$  mól dm<sup>-3</sup>; AIP konverzió = 22%

A reakcióban keletkező fontosabb termékek képződése az alábbi reakciókkal írható le:



<sup>1</sup> S. Sato, S. Tsunashima: Bull. Chem. Soc. Japan, 37. 543. 1964.

<sup>2</sup> K. H. Anderson, S. W. Benson: J. Chem. Phys., 40. 3747. 1964.

<sup>3</sup> E. Furimsky, K. J. Laidler: Can. J. Chem., 50. 1115. 1972.; 50. 1123. 1972.

<sup>4</sup> L. Szivovicsa, F. Márta: Int. J. Chem. Kinet., 8. 897. 1976.

<sup>5</sup> F. Márta: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 31. 415. 1962.

<sup>6</sup> R. Renaud, L. C. Leitch: Can. J. Chem., 32. 545. 1964.

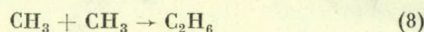


A nyomnyi mennyiségben jelenlevő  $C_2H_6$  és 2,2,5,5-tetrametil-hexán a metil illetve neopentil gyök kombinálódásával képződhet. Kísérleteinkben polimerképződést tapasztaltunk. Polimer az (1) és (7) reakciókban képződő  $C_3H_6=N=N$ -izo- $C_3H_7$  gyök telítetlen kötésre történő addíciójával képződhet.

A (2) reakció lejátszódása mellett szól az a kísérleti tapasztalat, hogy több propán képződik AIP-ből neopentán jelenlétében mintha AIP-t egymagában bontunk. (Ha pl. az 1. táblázatban közölt kísérleti körülmények mellett AIP-t neopentán nélkül bontunk a termék  $C_3H_8$  tartalma csak 35,1%, szemben a neopentán jelenlétében tapasztalt 38,6%-al).

A (3) reakció lejátszódását megerősíti a metán és izo-butén hozam egyenlősége.

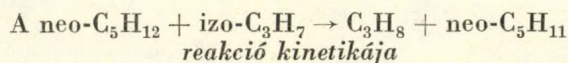
A metán képződése a (6) és (7) reakciókkal értelmezhető. Ezen reakciók mellett a



reakció elhanyagolható. (522K-en a metán kezdeti képződési sebessége:

$$v_{CH_4} = 1,54 \cdot 10^{-10} \text{ mól dm}^{-3} \text{ s}^{-1}, \quad [AIP] = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mól dm}^{-3}.$$

A  $\log(k_6/\text{dm}^3 \text{ mól}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 9,3-50 \text{ kJ mól}^{-1}/2,3 \text{ RT}$  és  $\log(k_8/\text{dm}^3 \text{ mól}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 10,3$  értékek<sup>7,8</sup> felhasználásával a  $v_{CH_4}$ ,  $v_{C_2H_6}$  hányados becslött értéke  $10^4$ ).



Az azoizopropán hőbomlásának vizsgálatánál kimutatták<sup>9</sup>, hogy az (1) reakció sebessége a propánképződés ( $V_{C_3H_8}$ ) és a propilén képződés ( $V_{C_3H_6}$ ) kezdeti sebességének a különbségével egyenlő.

Az azoizopropán-neopentán rendszerben a (2) reakció a propánképződésnek újabb forrása. A (2) reakció  $v_2$  kezdeti képződési sebességét a neopentil gyök termékeinek kezdeti képződési sebességeiből tudjuk meghatározni. (A későbbiekben természetesen figyelembe vesszük azt is, hogy neo-pentil gyök (6) reakcióban is képződik.)

A neopentil gyökből izobutén és izoooktán képződhet. Reakciósémánkból a neopentil gyök önkombinálódását elhagytuk, mivel becslésünk szerint ez a reakció két nagyságrenddel lassúbb a (3) reakciónál. (A becsléshez felhasználtuk az izoooktán  $v_{IO} = 1,19 \cdot 10^{-10} \text{ mól dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  és a 2,3-dimetilbután  $v_{DMB} = 0,6 \cdot 10^{-8} \text{ mól dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  kezdeti képződési sebességét, valamint a (c) reakció  $k_c = 10^{9,5} \text{ mól dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  irodalmi<sup>10</sup>, illetve a neopentil gyök ugyanennyinek feltételezett kombinációs sebességi állandóját).

<sup>7</sup> J. A. Kerr, E. Timlin: J. Chem. Soc., A 1241. 1969.

<sup>8</sup> A. F. Trotman-Dickenson, G. S. Milne: Tables of Bimolecular Gas Reactions, NSRDS-NBS, 9. 1967.

<sup>9</sup> R. W. Durham, W. E. R. Steacie: Canad. J. Chem., 31. 377. 1953; R. H. Riem, K. O. Kutschke: Canad. J. Chem., 38. 2332. 1960.

<sup>10</sup> D. M. Golden, L. W. Piszkiwicz, M. J. Perona, P. C. Beadle: J. Am. Chem. Soc., 96. 1645. 1974.

A (1) reakció sebessége az azoizopropán-neopentán rendszerben a következő kifejezéssel adható meg:

$$v_1 = v_{C_3H_8} - v_2 - v_{C_3H_6} = k_1[\text{izo-}C_3H_7] [AIP] \quad \text{I.}$$

ahol a „v” értékei az indexben jelölt vegyületek kezdeti képződési sebességét jelentik.

A (2) reakciót pedig a

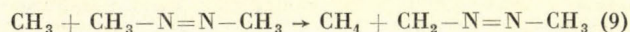
$$v_2 = v_{IB} + \left(1 + \frac{k_5}{k_4}\right) v_{IO} - \frac{Hv_{CH_4}}{H+1} = k_2[\text{izo-}C_3H_7] [\text{neo-}C_5H_{12}] \quad \text{II.}$$

kifejezés írja le.

Az egyenletben szereplő  $\frac{H \cdot v_{CH_4}}{H+1}$  taggal vettük figyelembe azt, hogy a (6) reakcióban is képződik neo- $C_5H_{11}$ . Az egyenletben levő  $H = v_6/v_7$  a következőképpen számítható:

$$H = \frac{k_6[\text{neo-}C_5H_{12}]}{k_7[AIP]} \quad \text{III.}$$

A kifejezésben szereplő  $k_6$ -ot az irodalomból vettük<sup>7</sup>. A  $k_7$  értékére nincs közvetlen irodalmi adat. A II. egyenletben azonban a  $Hv_{CH_4}/H+1$  tag nem túl jelentős az első kettő mellett, ezért az eredmények nem érzékenyek a  $k_7$  megválasztására. Egyszerűség kedvéért tételezzük fel, hogy  $k_7 \approx k_9$ , ami a



reakcióra vonatkozik és a következőképpen adható meg<sup>11</sup>:

$$\log(k_9/\text{mól dm}^{-3} \text{ s}^{-1}) = 8,5-36,5 \text{ kJ mól}^{-1}/2,3 \text{ RT}$$

A II. egyenletben található  $k_5/k_4$  viszonyt becsléssel határoztuk meg, az (5) diszproporcionálódási és (4) rekombinálódási reakciókat kísérő entrópiaváltozások alapján<sup>12</sup>. Becslésünk eredményeként a  $k_5/k_4$  viszonyára  $0,08 \pm 0,05$  értéket kaptunk.

Ha képezzük a  $v_1$  és  $v_2$  hányadosát (az I. és II. egyenlet szerint), átalakítás után a  $k_2/k_1$  hányadosot a következő alakban adhatjuk meg:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{v_2}{v_1} \cdot \frac{[AIP]}{[NP]} \quad \text{IV.}$$

A kifejezés jobb oldalán kísérletileg meghatározható mennyiségek szerepelnek. A mérési eredményeket valamint a  $k_2/k_1$  hányadosokat a 2. táblázatban, a  $k_2/k_1$  viszony függését a hőmérséklettől az 1. ábrán mutatjuk be.

Az 1. ábrán látható egyenes egyenlete a következő kifejezéssel adható meg:

$$\log(k_2/k_1) = (0,8 \pm 0,8) - (28 \pm 5 \text{ kJ mól}^{-1})/2,3 \text{ RT}$$

Az itt szereplő szórások a kísérleti hibákon kívül tartalmazzák a  $k_5/k_4$  valamint a  $k_7$  becslésé-

<sup>11</sup> S. Toby, J. Nimoy: J. Phys. Chem., 70. 867. 1966.

A. Good, J. C. J. Thynne: Trans. Faraday Soc., 63. 2708. 1967.

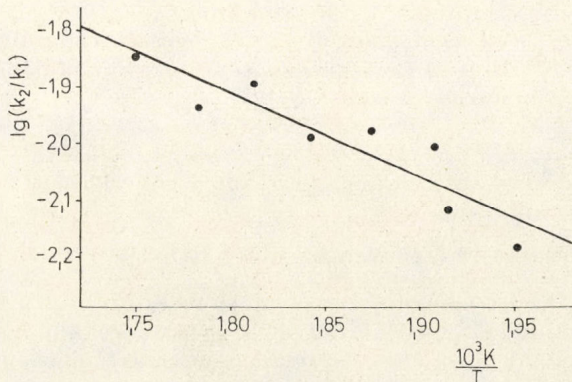
<sup>12</sup> L. Seres, T. Bérces, F. Márta: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 71. 31. 1972.



2. táblázat

Mérési eredmények a  $k_2/k_1$  meghatározásához;  
 $[NP]/[AIP] = 13$

T, K	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	IO	IB, CH <sub>4</sub>	10 <sup>2</sup> k <sub>2</sub> /k <sub>1</sub>
	%				
512	38,1	30,2	0,3	0,8	1,26
522	38,6	30,2	0,7	0,8	1,72
524	37,8	30,3	0,6	0,8	1,82
533	37,1	31,2	0,5	0,8	2,24
543	35,6	29,2	0,7	0,8	2,43
552	34,0	29,4	0,5	0,6	2,50
561	31,5	27,0	0,4	0,8	2,86
571	30,3	26,7	0,4	0,7	3,47



1. ábra

A  $k_2/k_1$  viszony hőmérsékletfüggése

nek pontatlanságából származó hibát is. (A  $k_7$  becslésének bizonytalansága miatt a preexponenciális tényező hibáját  $\pm 0,3$  értékkel terheltük.)

Az irodalomból vett  $k_1$  segítségével<sup>9</sup> a  $k_2$  sebességi állandót a  $k_2/k_1$  hányadosokból számítottuk ki és a következőképpen adjuk meg:

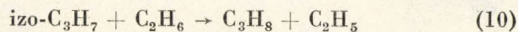
$$\log(k_2/\text{dm}^3 \text{mól}^{-1} \text{s}^{-1}) = (7,5 \pm 0,8) - (55 \pm 5 \text{ kJ mól}^{-1})/\Theta$$

ahol  $\Theta = 2,3 \text{ RT}$

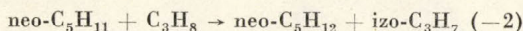
A  $k_2$  sebességi állandó kifejezése összhangban van a korábbi vizsgálatainkban meghatározott<sup>4</sup>

$$\log(k_2/\text{dm}^3 \text{mól}^{-1} \text{s}^{-1}) = (8,0 \pm 0,4) - (54 \pm 3 \text{ kJ mól}^{-1})/\Theta$$

sebességi állandóval, ami a következő reakcióra vonatkozik:



A  $k_2$  ismeretében termokémiai számításokkal meghatároztuk<sup>13</sup> a

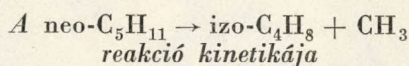


reakció  $k_{-2}$  sebességi állandóját is:

$$\log(k_{-2}/\text{dm}^3 \text{mól}^{-1} \text{s}^{-1}) = (6,7 \pm 0,8) - (47 \pm 5 \text{ kJ mól}^{-1})/\Theta$$

A 3. táblázatban a metil és etil gyök neopentánról történő hidrogénlehasítási reakcióit hasonlítjuk össze a (2) reakcióval.

Megállapíthatjuk, hogy az izopropil gyök a metil és etil gyöknél kisebb sebességgel hasít le hidrogént a neopentánról. (Pl. 500 K-en a metil gyöknél  $79 \pm 3$  az etil gyöknél pedig  $10 \pm 2$ -szer lassabban.)



A  $k_3$  értékének meghatározása érdekében képezzük a (3) és (4) reakció alapján az izobutén és izoktán képződési sebességének hányadosát.

$$\frac{v_{\text{IB}}}{v_{\text{IO}}} = \frac{k_3[\text{neo-C}_5\text{H}_{11}]}{k_4[\text{neo-C}_5\text{H}_{11}][\text{izo-C}_3\text{H}_7]} \quad \text{V.}$$

Kifejezve az  $[\text{izo-C}_3\text{H}_7]$  értékét a (c) reakció sebességi egyenletéből, majd behelyettesítve az V. egyenletbe, átalakítás után a  $k_3$  meghatározására alkalmas kifejezéshez jutunk:

$$\frac{k_3 k_c^{1/2}}{k_4} = \frac{v_{\text{IB}} v_{\text{DMB}}^{1/2}}{v_{\text{IO}}} \quad \text{VI.}$$

3. táblázat

A neopentánról történő hidrogénlehasítás kinetikai paraméterei

Reakció	log A	E	log k 500 K	T/K	Hiv.
$\text{CH}_3 + \text{neo-C}_5\text{H}_{12} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{neo-C}_5\text{H}_{11}$	8,3	42	3,89	411–565	14, 15
	8,3	43	3,78	404–524	16
	9,3	50	4,05	458–582	6
	10,8	73	3,13	713–823	17
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{neo-C}_5\text{H}_{12} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{neo-C}_5\text{H}_{11}$	8,2	52	2,77	359–597	18
$\text{izo-C}_3\text{H}_7 + \text{neo-C}_5\text{H}_{12} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{neo-C}_5\text{H}_{11}$	$7,5 \pm 0,8$	$55 \pm 5$	1,72	512–571	Saját

A és k dimenziója:  $\text{dm}^3 \text{mól}^{-1} \text{s}^{-1}$   
 E dimenziója:  $\text{kJ mól}^{-1}$

<sup>13</sup> S. W. Benson: „Thermochemical Kinetics” Wiley New York, 1968.

<sup>14</sup> A. F. Trotman-Dickenson, E. W. R. Steacie: J. Phys. Chem., 55. 908. 1951.

<sup>15</sup> A. F. Trotman-Dickenson, R. Birchard, E. W. R. Steacie: J. Chem. Phys., 19. 163. 1951.

<sup>16</sup> R. Rebert, E. W. R. Steacie: J. Chem. Phys., 21. 1723. 1953.

<sup>17</sup> M. P. Halstead, R. S. Konar, D. A. Leathard, R. M. Marshall, J. H. Purnell: Proc. Roy. Soc., A 310. 525. 1969.

<sup>18</sup> P. Boddy, E. W. R. Steacie: Can. J. Chem., 38. 1576. 1960.



$k_3 k_c^{1/2}/k_4$  hányadost különböző hőmérsékleten meghatároztuk a VI. kifejezés jobb oldalán szereplő kezdeti képződési sebességek mérésével. Mérési eredményeink a 4. táblázatban találhatók.

4. táblázat

Kísérleti eredmények a  $k_3 k_c^{1/2}/k_4$  meghatározásához  
[NP]/[AIP] = 13

T/K	$P_0$ kNm <sup>-2</sup>	$10^{10}$ $v_3$	$10^{10}$ $v_c$	$10^{10} \cdot v_4$	B
		$v/\text{mól dm}^{-3}\text{s}^{-1}$			
512	8,24	0,44	0,117	0,20	0,77
522	13,0	1,54	0,605	1,19	1,02
524	13,7	2,54	0,917	1,82	1,33
524	13,7	2,62	0,917	1,74	1,45
533	26,1	8,92	3,15	7,55	2,11
533	14,8	5,48	2,30	4,54	1,80
533	10,2	4,34	1,65	3,02	1,85
533	6,78	0,11	0,306	0,40	1,46
543	20,1	17,5	7,43	14,7	3,27
552	14,0	26,6	15,3	24,7	4,24
561	12,8	77,6	37,7	41,5	11,5
571	11,8	116	71,8	72,2	13,7

$P_0$  = kiindulási nyomás

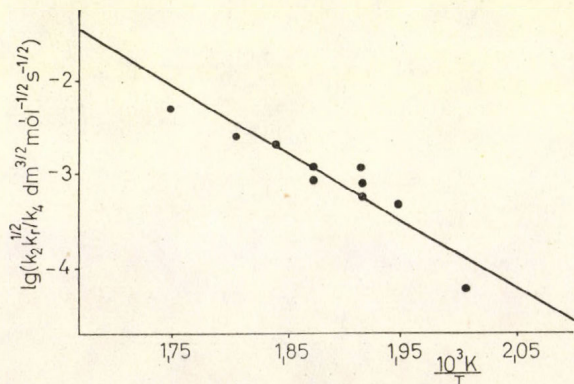
$v_3$  = izobutén kezdeti képződési sebessége

$v_c$  = 2,3-dimetilbután kezdeti képződési sebessége

$v_{10}$  = izo-oktán kezdeti képződési sebessége

$$B = \frac{k_3 k_c^{1/2}}{k_4 \text{ dm}^{3/2} \text{ mól}^{-1/2} \text{ s}^{-1/2}}$$

A  $k_3 k_c^{1/2}/k_4$  hányados logaritmusát ábrázolva a hőmérséklet reciprokával szemben egyenest kapunk.



2. ábra

A  $k_3 k_c^{1/2}/k_4$  hányados hőmérsékletfüggése

Az egyenes egyenletét a következő alakban lehet megadni:

$$\begin{aligned} \log(k_3 k_c^{1/2}/k_4 \text{ dm}^{3/2} \text{ mól}^{-1/2} \text{ s}^{-1/2}) = \\ = (8,4 \pm 0,8) - (124 \pm 8 \text{ kJ mól}^{-1})/2,3 \text{ RT} \end{aligned}$$

Ebből a kifejezésből a neopentil gyök bomlásának sebességi állandója a  $k_c$  és  $k_4$  segítségével határozható meg. A  $k_c$  sebességi állandó rendelkezésünkre áll<sup>10</sup> a  $k_4$  pedig becsléssel nyerhető.

A  $k_4$  sebességi állandó becslése céljából összehasonlítottuk az alkil gyökök rekombinációjának sebességi állandóit (5. táblázat).

Az 5. táblázat adatai alapján várható, hogy a neopentil gyök rekombinációjának sebességi állandója

5. táblázat

Alkil gyökök rekombinációjának sebességi állandói

Reakció	$\log k_r/\text{dm}^3\text{mól}^{-1}\text{s}^{-1}$	Hiv.
$2 \text{ CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	10,3	8
$2 \text{ C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{n-C}_4\text{H}_{10}$	10	19
$2 \text{ izo-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{DMB}$	9,5	10
$2 \text{ t-C}_4\text{H}_9 \rightarrow \text{TMB}^*$	8,8	20

\*TMB = 2,2,3,3-tetrametil-bután

dója kisebb lesz mint az etil gyöké és feltehetőleg megegyezik az izopropil gyök rekombinációs sebességi állandójával.

Az izopropil gyök kísérleti ( $k_c = 10^{9,5}$  mól  $\text{dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) és a neopentil gyök becsült ( $k = 10^{9,5}$  mól  $\text{dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) kombinációs sebességi állandójából a geometriai közpszabály<sup>21</sup> segítségével  $k_4 = 2(k k_c)^{1/2} = 10^{9,8}$   $\text{dm}^3 \text{ mól}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

A  $k_c^{1/2}$  és  $k_4$  értékének felhasználásával a  $k_3 k_c^{1/2}/k_4$  hányadosból  $k_3$  értékét a következő alakban adhatjuk meg:

$$\log(k_3 \text{ s}^{-1}) = (13,4 \pm 0,8) - (124 \pm 8 \text{ kJ mól}^{-1})/2,3 \text{ RT}$$

Az itt megadott hibák nem tartalmazzák a  $k_4$  becslésének hibáját. Mivel a gyökök rekombinációjának aktiválási energiája nullának tekinthető, a  $k_4$  becslésének hibája csak a preexponenciális tényezőben jelentkezik.

A neopentil gyök bomlásának Arrhenius paramétereit a 6. táblázatban hasonlítjuk össze irodalmi adatokkal.

6. táblázat

A neo-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> → CH<sub>3</sub> + izo-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> reakció Arrhenius paramétereit

$\log(A/\text{s}^{-1})$	$\frac{E}{\text{kJ mól}^{-1}}$	$\log(k/\text{s}^{-1})$ $T = 500 \text{ K}$	Hiv.
$13,4 \pm 0,8$	$124 \pm 8$	0,44	Saját
—	$71 \pm 8$	—	1
13,4	121	0,76	3
14,4*	123*	1,55*	Becslés

\* A becslés a  $\log(k_{-3}/\text{s}^{-1}) \approx 8,15 - 29 \text{ kJ mól}^{-1}/2,3 \text{ RT}$  sebességi állandón<sup>22</sup> és termokémiai számításokon alapul.

A táblázatban bemutatott eredmények szerint sebességi állandóink a Furnimsky és Laidler<sup>3</sup> által meghatározott értékekhez állnak legközelebb.

A  $k_3$  és termokémiai számítások segítségével meghatározott Arrhenius paraméterek közül az aktiválási energia jó egyezést mutat a kísérletivel.

Az  $A$  faktornál meglehetősen nagy különbség van a kísérleti és a számított érték között. Az eltérés részben azzal magyarázható, hogy az  $A$  faktor számításához fel kell használni a neopentil gyök bizonytalanul ismert entrópiáját.

<sup>19</sup> D. M. Golden, K. Y. Choo, M. J. Perona, L. W. Piskiewicz: Int. J. Chem. Kinet., 8. 381. 1976.

<sup>20</sup> K. Y. Choo, P. C. Beadle, L. W. Piskiewicz, D. M. Golden: Int. J. Chem. Kinet., 8. 45. 1976.

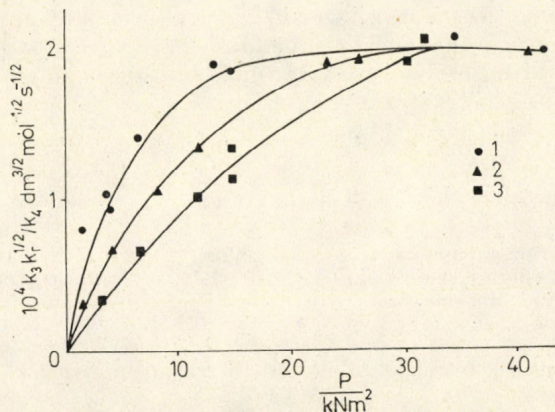
<sup>21</sup> H. M. Frey, R. Walsh: Chem. Rev., 69. 103. 1969.

<sup>22</sup> J. A. Kerr, M. J. Parsonage: Evaluated Kinetic Data on Gas Phase Addition Reactions. Butterworths, 1972.



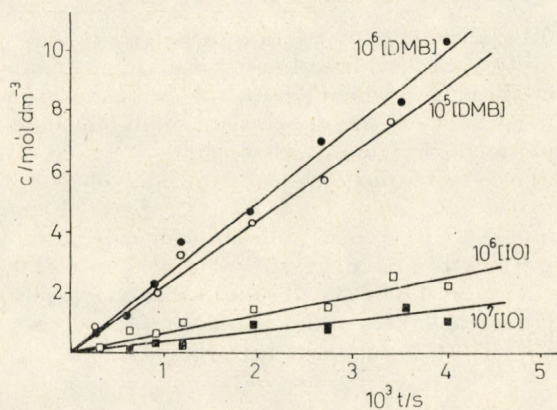
Az eltérés másik része a  $k_4$  bizonytalanságából származhat. Ahhoz azonban, hogy a számított és mért preexponenciális tényező megegyezzen,  $k_4 = 10^{10,8}$   $\text{mól dm}^{-3} \text{s}^{-1}$  értékkel kellene számolnunk, ami valószínűtlenül magas értéknek tűnik.

A korábbi vizsgálatokban  $k_3$  nyomásfüggőnek bizonyult<sup>3</sup>. A nyomásfüggés értelmezése céljából



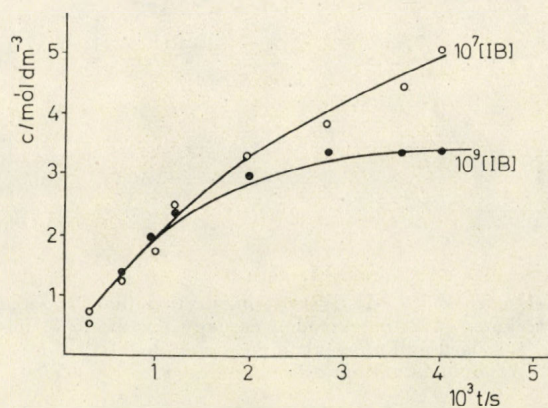
3. ábra

A  $k_3 k_c^{1/2} / k_4$  hányados nyomásfüggése. Felület/Térfogat =  $11 \text{ dm}^{-1}$  (1. görbe); Felület/Térfogat =  $86 \text{ dm}^{-1}$  (2. görbe); Felület/Térfogat =  $178 \text{ dm}^{-1}$  (3. görbe)



4. ábra

Izooktán és 2,3-dimetilbután képződési görbéje az azoizopropán-neopentán rendszerben.  $T = 533 \text{ K}$ ; ( $\square$ ,  $\circ$ ) Felület/Térfogat =  $11 \text{ dm}^{-1}$ ; ( $\blacksquare$ ,  $\bullet$ ) Felület/Térfogat =  $178 \text{ dm}^{-1}$ ;  $p_0 = 6,8 \text{ kNm}^{-2}$



5. ábra

Izobutén képződési görbéje az azoizopropán-neopentán rendszerben.  $T = 533 \text{ K}$ ; ( $\circ$ ) Felület/Térfogat =  $11 \text{ dm}^{-1}$ ,  $p_0 = 26,1 \text{ kNm}^{-2}$ ; ( $\bullet$ ) Felület/Térfogat =  $178 \text{ dm}^{-1}$ ,  $p_0 = 6,8 \text{ kNm}^{-2}$

különböző kiindulási nyomás mellett meghatároztuk a  $k_3 k_c^{1/2} / k_4$  hányadost.

A nyomásfüggés okának kiderítése érdekében különböző fajlagos felületű reakcióedényt is használtunk. A  $k_3 k_c^{1/2} / k_4$  hányados a 3. ábra szerint függött a kiindulási nyomástól.

A 3. ábrából kitűnik, hogy nagyobb fajlagos felületű reakcióedényben nagyobb nyomásokig függ a  $k_3 k_c^{1/2} / k_4$  hányados a kiindulási nyomástól, majd bizonyos, a fajlagos felülettől függő nyomás fölött ez a hányados függetlenné válik a nyomástól.

Meghatároztuk a nyomásfüggő tartományban a 2,3-dimetilbután és izooktán, valamint az izobutén koncentrációját különböző időpontban (4. és 5. ábra).

A  $k_3 k_c^{1/2} / k_4 = v_{\text{IB}} v_{\text{DMB}}^{1/2} / v_{\text{IO}}$  hányados nyomásfüggését az izobutén heterogén reakcióban történő fogyásával magyarázzuk. Feltételezésünket az alábbi kísérleti tapasztalatra alapoztuk:

a) Az izobutén koncentrációjának időfüggése görbével írható le, szemben a többi terméknel tapasztalt egyenessel.

b) Ez a görbültség a reakcióedény felület/térfogat arányának növekedésével fokozódik.

c) A  $v_{\text{IB}} v_{\text{DMB}}^{1/2} / v_{\text{IO}}$  hányados értéke csökken a nyomás csökkenésével.

A fenti magyarázattal Furimsky és Laidler<sup>3</sup> azon megfigyelését is értelmezhetjük, hogy a neopentil gyök bomlása nyomásfüggő az ő rendszerükben is, mivel a sebességi állandó meghatározására ők is felhasználták az izobutén analízisét.

### Összefoglalás

Vizsgáltuk a neopentán azoizopropánnal szenzibilizált bomlását 512–571 K között. Valószínűsítettük a lejátszódó reakció mechanizmusát. Meghatároztuk az izopropil-gyök neopentánról történő hidrogénlehasítási reakciójának, valamint a neopentil gyök metil-gyökre és izobuténre történő elbomlásának Arrhenius paramétereit. A neopentilgyök bomlásának sebességi állandóját nyomásfüggőnek találtuk. A nyomásfüggést heterogén reakciókkal magyaráztuk.

The kinetics of the decomposition of neopentane sensitized by azoizopropane. L. Szirovicza and F. Márta

The azoizopropane sensitized pyrolysis of neopentane was studied at temperatures from 512 to 571 K. A mechanism has been proposed to account for the experimental results. Arrhenius parameters were suggested for the hydrogen abstraction reaction of isopropyl radical from neopentane and for the unimolecular decomposition of neopentyl radical as well. The decomposition of neopentyl radical has been found to be pressure dependent. The pressure dependence was explained by heterogenous effects.

Szeged, József Attila Tudományegyetem, Általános- és Fizikai Kémia Tanszék, MTA Gázreakciókinetikai Kutató Csoport.

Érkezett: 1978. XI. 20.