

Fizikai kémia

laboratóriumi gyakorlatok

III.

Egyetemi jegyzet MSc-hallgatók számára

I. Átdolgozott kiadás

Készítette:

Dr. Kathó Ágnes

Dr. Rábai Gyula

Debreceni Egyetem
Tudományegyetemi Karok
Fizikai Kémiai Tanszék

DEBRECENI EGYETEM
TUDOMÁNYEGYETEMI KAROK
FIZIKAI KÉMIAI TANSZÉK

FIZIKAI KÉMIA
LABORATÓRIUMI GYAKORLATOK
III.

Egyetemi jegyzet MSc hallgatók számára

Készítette
DR. KATHÓ ÁGNES
DR. RÁBAI GYULA
DR. BERKA MÁRTA

Debreceni Egyetemi Kiadó
Debrecen University Press
2010

Lektor:
HARGITAINÉ DR. TÓTH ÁGNES

ISBN 978 963 318 073 0

© Debreceni Egyetemi Kiadó Debrecen University Press,
beleértve az egyetemi hálózaton belüli elektronikus terjesztés jogát is

Kiadta a Debreceni Egyetemi Kiadó Debrecen University Press
Felelős kiadó: Dr. Virágos Márta
Készült a DE sokszorosítóüzemében, 2010-ben
10-587

Tartalomjegyzék

Előszó	5
301. Komplex ion képződésének vizsgálata spektrofotometriás módszerrel	6
Elméleti alapok	6
A gyakorlat leírása.....	8
302. Az aceton jódozási reakciójának kinetikai vizsgálata	10
Elméleti alapok	10
A gyakorlat leírása.....	12
303. A trijodidion-képződés egyensúlyi állandójának spektrofotometriás meghatározása.....	16
Elméleti alapok.....	16
A gyakorlat leírása.....	18
304. Három folyadék kölcsönös oldhatóságának vizsgálata	19
Elméleti alapok.....	19
A gyakorlat leírása.....	23
305. Átviteli szám meghatározása Hittorf- és a mozgó határfelületek módszerével... 	26
Elméleti alapok.....	26
A gyakorlat leírása.....	30
306. Közepes ionaktivitási együttható meghatározása oldhatóságmérés alapján	32
Elméleti alapok.....	32
A gyakorlat leírása.....	35
307. Promotor- és inhibitor-hatás tanulmányozása a H₂O₂ katalitikus bomlásában..	37
Elméleti alapok.....	37
A gyakorlat leírása.....	42
308. Az ionerősség és a hőmérséklet hatásának tanulmányozása a jodid-perszulfát reakcióban	45
Elméleti alapok.....	45
A gyakorlat leírása.....	48
309. Fémkomplexek ultraibolya és látható spektroszkópiái vizsgálata.....	50
Elméleti alapok.....	50
A gyakorlat leírása.....	55

310.	Autokatalitikus reakció kinetikai vizsgálata spektrofotometriás módszerrel.....	57
	Elméleti alapok.....	57
	A gyakorlat leírása.....	59
311.	Kétkomponensű elegy gőz-folyadék egyensúlyának vizsgálata	61
	Elméleti alapok.....	61
	A gyakorlat leírása.....	63
312.	A jodid-perszulfát reakció vizsgálata a fényelnyelés változásának mérésével	64
	Elméleti alapok.....	64
	A gyakorlat leírása.....	67
313.	Homogén izotópcseré vizsgálata etil-jodid - I- ion rendszerben.....	69
	Elméleti alapok.....	69
	A gyakorlat leírása.....	71
314.	Elektrolit hatása a részecskeméret-eloszlásra.....	73
	Elméleti alapok.....	73
	A gyakorlat leírása.....	77
315.	Szilárd-folyadék határfelületek elektromos tulajdonságai	79
	Elméleti alapok.....	79
	A gyakorlat leírása.....	82
316.	Szólók koaguláció-sebességének vizsgálata.....	84
	Elméleti alapok.....	84
	A gyakorlat leírása.....	88
	Felhasznált irodalom.....	91

Előszó

Egyetemünkön a kémia BSc-hallgatók két félévben, heti 4-4 órás fizikai kémiai laboratóriumi gyakorlatokat végeznek. Az első félévben az alapvető mérési módszereket sajátítják el, míg a második félévben ezeket méréstehnikákat alkalmazzák fizikai kémiai állandók meghatározására.

A kurzusokat segítő „Fizikai kémiai laboratóriumi gyakorlatok I. és II.” egyetemi jegyzetekben nemcsak a végzendő feladatokat foglaltuk össze, de ismertettük pl. a gyakorlatok kijelölésének rendjét, a számonkérés módjait, a jegyzőkönyvek tartalmi, formai követelményeit. Ezekre a tudnivalókra ismételten nem térünk ki, de alkalmazásukat elvárjuk.

A „Fizikai kémiai laboratóriumi gyakorlatok III.” jegyzet a korábbiaknál jobban épít a hallgató önállóságára. Míg a sorozat korábbi köteteiben megtalálhatóak pl. a mérési adatok valamint az abból származtatott mennyiségek összefoglalására szolgáló táblázatok, addig az MSc-hallgatóknak ezek megtervezését, elkészítését otthoni feladatként jelöltük ki. Gyakran előfordul az is, hogy részletes leírás helyett csak utalunk a BSc-gyakorlatokon használt összefüggésekre, adatokra vagy módszerekre.

A „Fizikai kémiai laboratóriumi gyakorlatok III.” jegyzet abban is eltér a korábbiaktól, hogy szerepelnek benne olyan feladatok is, melyekre a Kolloid- és Környezetkémiai Tanszéken kerül sor (a félév során kötelező 12 gyakorlatból négyet végeznek ezen a tanszéken). A félévi érdemjegyeket a két tanszék oktatói közösen állapítják meg.

A jegyzet készítői számos tanácsot, ötletet kaptak mind a Fizikai Kémiai, mind a Kolloid- és Környezetkémiai Tanszék oktatóitól és kutatóitól. Támogatásukat köszönjük.

Külön köszönet illeti Nemes Zoltán egyetemi tanársegédet, akinek meghatározó szerepe volt a 313. számú gyakorlat összeállításában.

Hálásak vagyunk Udvardy Antal PhD-hallgatónak a tansegédlet szerkesztése során nyújtott önzetlen segítségéért. Köszönetet mondunk a jegyzet lektorának, Hargitainé Dr. Tóth Ágnes főiskolai tanárnak a jegyzet igen alapos átnézéséért valamint értékes megjegyzéseiért.

Debrecen, 2010. október 27.

Dr. Kathó Ágnes

Dr. Rábai Gyula

Dr. Berka Márta

301. Komplex ion képződésének vizsgálata spektrofotometriás módszerrel

Feladat: A vas(III)- és a tiocianátionok kölcsönhatását jellemző egyensúlyi állandók meghatározása állandó és változó ionerősségű oldatokban

Irodalom:

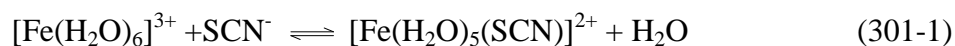
Dr. Póta György: Fizikai kémia gyógyszerészhallgatók számára, Kossuth Egyetemi Kiadó, 7.1-2. fejezet

Dr. Csongor Józsefné, Dr. Horváthné Dr. Csajbók Éva, Dr. Kathó Ágnes:

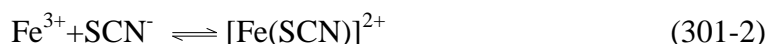
Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlat I. (Bevezetés a fizikai kémiai mérésekbe), 104. gyakorlat

Elméleti alapok

Vizes oldatban a tiocianát- és a vas(III)ionok intenzív vörösbarna komplexion keletkezése közben reagálnak. Az egyensúlyi folyamatban a tiocianátion helyettesíti a fémiont oktaéderez geometria szerint körbevevő vízmolekulák egyikét:



A vízmolekulákat gyakran elhagyják az egyenletből



A folyamatra jellemző K_a termodinamikai egyensúlyi állandó a következőképpen írható fel:

$$K_a = \frac{a([\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+})}{a(\text{Fe}^{3+})a(\text{SCN}^-)} \quad (301-3)$$

ahol a_i az indexnek megfelelő komponens aktivitása az egyensúlyi elegyben (a híg vizes oldatokban a víz aktivitása közel egységnyi, ezért nem szerepel a K_a egyensúlyi állandóban).

Ha az a_i aktivitások helyébe a c_i egyensúlyi anyagmennyiség-koncentrációkat és az γ_i aktivitási tényezőket írjuk, a (301-3) kifejezés a következő alakú lesz:

$$K_a = K_c K_\gamma \quad (301-4)$$

K_c a koncentrációkkal felírt un. látszólagos egyensúlyi állandó:

$$K_c = \frac{c([\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+})}{c(\text{Fe}^{3+})c(\text{SCN}^-)} \quad (301-5)$$

K_γ pedig az aktivitási tényezők megfelelő hatványszorzatának hányadosa:

$$K_\gamma = \frac{\gamma([\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+})}{\gamma(\text{Fe}^{3+})\gamma(\text{SCN}^-)} \quad (301-6)$$

K_γ meghatározható az olyan oldatokban, amelyekre a Debye-Hückel-határtörvény jó közelítéssel érvényes. Ekkor ui. lehetőség nyílik az ionok aktivitási tényezőjének kiszámítására az oldat ionerősségének felhasználásával.

K_c (és K_γ ismeretében K_a) meghatározására ebben a kísérletben a $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ -ra jellemző intenzív vörösbarna szín ad lehetőséget, hiszen ennek az ionnak az egyensúlyi koncentrációját fényabszorpció mérésel kényelmesen meghatározhatjuk a különböző összetételű oldatokban.

Ha változtatjuk az oldatok összetételét, akkor ez maga után vonja az ionerősség (és ebből következően az aktivitási tényezők) értékének változását is. Ezért gyakran szokás azt a módszert alkalmazni, hogy idegen elektrolit segítségével az oldatok ionerősségét mindig állandó értéken tartják. A gyakorlat során azt tanulmányozzuk, hogy miként változik a K_c egyensúlyi állandók értéke eltérő kiindulási koncentrációk esetén a./ állandó; b./ változó ionerősség mellett.

Otthon előre elvégzendő feladatok:

- Tervezze meg, hogy milyen táblázatban célszerű a mérési adatait illetve azok származtatott mennyiségeit összefoglalni.
- Számolja ki mindazon részecskék koncentrációit, amelyeket nem érint a komplexképződés. A kiszámolt értékeket írja be az előbbi sorokban kért táblázatba (az ionerősségek kiszámításának részadatait önálló táblázatban is összefoglalhatja).

A gyakorlat leírása

Szükséges anyagok:

0,002 mol dm⁻³ NaSCN-oldat

0,200 mol dm⁻³ Fe(NO₃)₃-oldat (az oldat 1 dm³-e 40,0 cm³ cc. HNO₃-t tartalmaz)

szilárd KNO₃

Mérési feladatok:

1./ Három száraz, 25 cm³ űrtartalmú főzőpoharat lásson el 1, 2 valamint 3 számjegyekkel, és másik háromra írja rá az 1b, 2b és 3b jelzéseket. Ez utóbbiakba mérjen be rendre 0,057 g; 0,521 g valamint 0,572 g KNO₃-t.

2./ Az 1 valamint 1b jelzésű főzőpoharakba adjon 3,0-3,0 cm³-t a kiadott vas(III)-oldatból. Lásson el egy hetedik főzőpoharat is valamilyen jelzéssel, és ebbe is mérjen be 3,0 cm³ vas(III)-oldatot, valamint 3,0 cm³ vizet is (ez lesz az összehasonlító oldat a fotometriás méréseknél). Mérjen 8,0 cm³ vas(III)-oldatot egy 50 cm³-es mérőlombikba.

3./ A mérőlombikot töltsé jelig vízzel, majd alaposan keverje össze a tartalmát (I. hígítás). Öblítse át az előzőekben használt pipettát a hígított Fe(NO₃)₃-oldattal, majd a hígított oldatból adjon 3,0-3,0 cm³-t a 2 valamint 2b jelzésű poharakba. Ugyanebből az oldatból 20,0 cm³-t juttasson egy 50 cm³-es mérőlombikba, és feltöltés után alaposan keverje össze annak tartalmát (II. hígítás).

4./ E kétszeresen hígított oldattal öblítse át az előzőekben használt pipettát, majd ebből az oldatból adjon 3,0-3,0 cm³-t a 3 valamint 3b jelzésű poharakba.

5./ Közvetlenül a fotometriás mérés előtt egészítse ki a főzőpoharak tartalmát 6,0 cm³-re a kiadott NaSCN-oldat 3,0-3,0 cm³-es részleteivel (a homogenizáláshoz egy-egy száraz keverőbotot használjon).

6./ Mérje meg az oldatok fényelnyelését $\lambda = 560$ nm hullámhosszon (összehasonlító oldatként a 2./ pont szerinti, tiocianátiót nem tartalmazó vas(III)-oldatot használja).

A mérési adatok feldolgozása

1./ Az 1 jelzésű oldatban a vas(III)ionok kezdeti koncentrációja két nagyságrenddel nagyobb, mint a tiocianátióké, így feltételezhető, hogy az utóbbiak szinte teljes mennyiségükben

koordinálódnak a vas(III)-ionokhoz. Kis elhanyagolással tekintse a szabad tiocianation egyensúlyi koncentrációját $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ értékűnek, és számolja ki a $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ egyensúlyi koncentrációját (c_1) ebben az oldatban.

2./ Ez utóbbi koncentrációérték valamint a mért fényelnyelések alapján a 2-es és a 3-as számú oldatokban is kiszámolható a $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ egyensúlyi koncentrációi (a Lambert-Beer törvény érvényessége esetén):

$$A_1 : A_2 : A_3 = c_1 : c_2 : c_3 \quad (301-7)$$

ahol c_1, c_2, c_3 a komplexek koncentrációja a számindexnek megfelelő egyensúlyi oldatban, míg A_1, A_2, A_3 a hozzájuk tartozó fényelnyelés-értékeket jelöli.

3./ Ezen adatok ismeretében kiszámolhatók a vas(III)- és a tiocianationok egyensúlyi koncentrációi is, majd ezek felhasználásával a K_c értékek is megadhatóak valamennyi oldatra.

4./ Az 1b, 2b és 3b oldatok esetén is végezze el ugyanezeket a számításokat! (Meg kell jegyezni, hogy a korrekt számolásoknál tekintetbe kellene venni, hogy a KNO_3 -nak az oldatokhoz való adagolása mintegy 4%-os térfogat-növekedést eredményez, ettől azonban a számítás egyszerűsítése érdekében eltekintünk.)

5./ Számítsa ki mind a hat oldat ionerősségét. *Ne feledkezzen meg* a vas(III)-oldathoz adott salétromsavról sem (a tömény salétromsav koncentrációja: $c = 15,4 \text{ mol dm}^{-3}$).

6./ Számolja ki a 3-as oldatra vonatkozóan a szabadentalpia standard körülmények közötti változását, ha a K_c állandót a komplex képződését jellemző termodinamikai egyensúlyi állandónak tekintjük.

302. Az aceton jódozási reakciójának kinetikai vizsgálata

Feladat: *Reaktánsok rendűségének (vagy aktiválási energiájának) meghatározása jodometriás módszerrel az aceton jódozási reakciójában*

Irodalom:

Dr. Póta György: Fizikai kémia gyógyszerészhallgatók számára, Kossuth Egyetemi Kiadó, 11.1-6. fejezet

Dr. Csongor Józsefné, Dr. Horváthné Dr. Csajbók Éva, Dr. Kathó Ágnes:

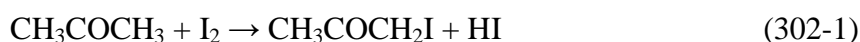
Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlat I. (Bevezetés a fizikai kémiai mérésekbe), 115. gyakorlat

Dr. Ósz Katalin, Dr. Bényei Attila. : Fizikai kémiai laboratóriumi gyakorlat II., 218. gyakorlat

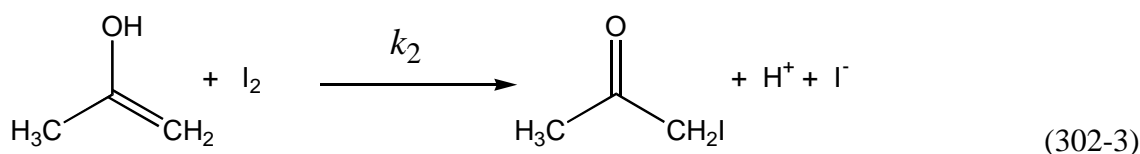
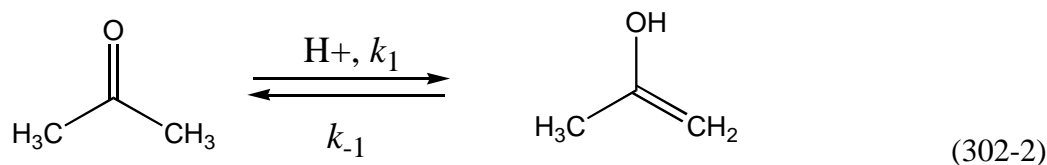
Elméleti alapok

A hidrogén- és a hidroxidionok számos folyadékfázisban lejátszódó reakció hatásos katalizátorai. Ilyen típusú folyamatra jó példa az aceton savkatalizált jódozása.

Az aceton és a jód közötti reakció bruttó egyenlete:



A reakció valójában két lépésben játszódik le:



Vizes oldatokban az aceton keto- és enol-alakja egyensúlyt tart, ami a keto-alak irányába van eltolódva. A jód viszont az enol-alakra addicionálódik könnyen, így a reakció sebességét az enol-forma lassú képződése határozza meg ($k_1 \ll k_2$). E forma kialakulását a H^+ -

ionok (általában a protondonorok) katalizálják, ezért a reakció sebessége függvénye a H^+ koncentrációjának is. A reakció vázolt mechanizmusával a

$$v = -\frac{d[I_2]}{dt} = k[\text{aceton}]^a [H^+]^b \quad (302-4)$$

általános alakú sebességi egyenlet van összhangban. Vegyük észre, hogy a sebesség-meghatározó, lassabb lépésben a jód nem szerepel. Így a sebességi egyenlet jobb oldalán sem jelenik meg a jód koncentrációja, azaz a reakció jódra nézve nulladrendű. Megjegyzendő azonban, hogy extrém kicsi $[I_2]$ esetén a (302-3) reakció lassabb lesz, mint a (302-2), és ekkor a jód is szerepel a sebességi egyenletben.

A (302-1) reakció viszonylag könnyen követhető a jód koncentrációjának időről-időre történő meghatározásával. Tekintettel arra, hogy az aceton jódozásának sebessége ~98 %-os konverzióig független a jód koncentrációjától (a reakciósebességi egyenletben szereplő reaktánsok 20-szoros vagy ezt meghaladó feleslegben vannak jelen az előírt kísérletekben), a jód koncentrációja lineárisan csökken az idő függvényében. Az el nem reagált jód mennyiségét jodometriás titrálással határozhatjuk meg. Az adott időpontokban kivett részletekben a pH megváltoztatásával befagyasztható a reakció, így elérhető, hogy a jodometriás titrálás során a vizsgált reakció ne menjen tovább.

Az adott időkben kivett mintákban meghatározott $[I_2]$ -t ábrázoljuk a mintavétel idejének függvényében. A kapott egyenesek meredeksége a (302-4) egyenletben szereplő reakciósebességet adja meg:

$$v = -\frac{\Delta[I_2]}{\Delta t} = k[\text{aceton}]^a [H^+]^b \quad (302-5)$$

Az a és b részrendűségek meghatározására használhatnánk a 219. gyakorlat során már megismert van't Hoff-féle módszert, hiszen ismerjük a kezdeti sebességeket (az előbbi bekezdésekben írtaknak megfelelően az extrém kicsi jódkoncentráció tartományától eltekintve ebben a reakcióban a kezdeti sebesség gyakorlatilag megegyezik a reakció bármely időpontjában meghatározott reakciósebességgel). Célravezetőbb azonban az ún. próbálgatásos módszert alkalmazni.

Az aceton rendűségének megállapításához a $[H^+]$ -t tartjuk állandó értéken, miközben az aceton koncentrációját változtatjuk. Határozzuk meg a (302-5) egyenlet alapján a különböző aceton koncentrációk esetén a reakciósebességeket, és ábrázoljuk azokat az aceton

koncentrációjának függvényében. Amennyiben az aceton rendűsége egy, az ábrázolás során egyenest kell kapnunk, melynek meredeksége:

$$m = k[\text{H}^+]^b \quad (302-6)$$

Ugyanez elvégezhető a proton rendűségének meghatározására is úgy, hogy ez esetben az aceton koncentrációját tartjuk állandó értéken. Ha ismerjük a proton rendűségét, akkor ennek, valamint a proton koncentrációjának ismeretében a (302-6) összefüggés alapján kiszámíthatjuk a sebességi állandót is.

Azonos reaktáns koncentrációk mellett, de különböző hőmérsékleteken meghatározott sebességi együtthatók ismeretében reakció aktiválási energiája is megadható.

Otthon előre elvégzendő feladatok:

- Néhány sorban ismertesse a
 - a./ jodometria alapjait
 - b./ a reakciók aktiválási energiájának az Arrhenius egyenlet alapján történő meghatározását (grafikus értékeléssel).
- Számítsa ki az oldatok koncentrációit. Készítse el azokat a táblázatokat, melyekben a mérési és számítási eredményeit bemutatja.

A gyakorlat leírása

Szükséges anyagok:

0,05 mol dm⁻³ jódoldat (4 %-os KI-ban oldva)

1,0 mol dm⁻³ HCl

0,2 mol dm⁻³ NaHCO₃

aceton

0,01 mol dm⁻³ Na₂S₂O₃

keményítő oldat (amennyiben a keményítőt szilárd formában kapják, akkor a jodometriához szükséges töménységű oldatot kell elkészíteni!)

Mérési feladatok és az adatok feldolgozása:

A munka megkezdése előtt a gyakorlatvezető közli, hogy a következő három feladat közül melyiket kell elvégezni:

a./ állapítsa meg az aceton részrendűségét, és a reakciót protonra nézve elsőrendűnek tekintve számolja ki a sebességi együtthatót!

1./ Állítsa a termosztátot a kívánt hőmérsékletre (viszonylag pontos mérések végezhetőek termosztát nélkül is szobahőmérsékleten, ha a mérés időtartama alatt nincs jelentős hőmérséklet ingadozás). Mérjen be egy 250 cm³-es mérőlombikba 25,0 cm³ 0,05 mol dm⁻³ koncentrációjú jóddoldatot (4 %-os KI-ban oldva) valamint 25,0 cm³ 1 mol dm⁻³ sósavat. Töltse fel a lombikot desztillált vízzel úgy, hogy a jel alatt kb. 6-7 cm³-rel legyen a folyadék nívója. Amíg a termosztátba helyezett oldat hőmérséklete a kívánt értéket eléri, mérjen be 5 db 100 cm³-es titrálólombikba egyenként 25,0-25,0 cm³ 0,2 mol dm⁻³ NaHCO₃ oldatot. Majd a termosztált mérőlombikba mérjen be 5,7 cm³ acetont ($d = 0,792 \text{ g/cm}^3$), és azonnal töltse jelig. Ügyeljen a reakció kezdeti időpontjának meghatározására.

*Erőteljes összerázás után egy 25,0 cm³-es hasas pipettával vegyen mintát a termosztátba visszahelyezett lombikból. A mintát az előre elkészített NaHCO₃-oldatba folyassa. Tíz percenként ismétlje meg a mintavételt. A két mintavétel közötti időszakban a befagyasztott mintákat keményítő jelenlétében titrálja meg.

2./ Ismétlje meg az előbbi mérést oly módon, hogy a 250 cm³-es mérőlombikot kb.10 cm³ híján töltse meg, és 8,5 cm³ aceton bemérése után azonnal töltse jelig. Végezze el a csillaggal és aláhúzással is kiemelt műveleteket azzal a különbséggel, hogy 7 percenként vegyen mintát.

3./ A hozzáadott aceton mennyiségét változtassa 8,5 cm³-ről 11,7 cm³-re, a mintavételt pedig 5 percenként végezze.

4./ Az aceton mennyiségét 15,2 cm³-re, a mintavétel időközzeit pedig 3 percre változtassa.

5./ A titrálási adatokból határozza meg a jódkoncentrációját a kivett mintákban.

6./ Azonos mm-papíron ábrázolja a $[I_2] = f(t)$ függvényeket, és állapítsa meg a jódkoncentrációjának sebességét mind a négy aceton-koncentráció esetén.

7./ Grafikus módszerrel állapítsa meg az aceton részrendűségét, és számolja ki a sebességi együtthatót (annak feltételezésével, hogy a reakció protonra nézve elsőrendű).

b./ állapítsa meg a $[H^+]$ -ion részrendűségét, és a reakciót acetonra nézve elsőrendűnek tekintve számolja ki a sebességi együtthatót.

1./ Állítsa a termosztátot a kívánt hőmérsékletre. Mérjen be egy 250 cm^3 -es mérőlombikba $25,0\text{ cm}^3$ $0,05\text{ mol dm}^{-3}$ jóddoldatot (4 %-os KI-ban oldva) valamint $20,0\text{ cm}^3$ 1 mol dm^{-3} sósavat. Töltse fel a lombikot desztillált vízzel úgy, hogy a jel alatt kb. 10 cm^3 -rel legyen a folyadék nívója. Amíg a termosztátba helyezett oldat hőmérséklete a kívánt értéket eléri, mérjen be 5 db 100 cm^3 -es titrálólombikba egyenként $25,0$ - $25,0\text{ cm}^3$ $0,2\text{ mol dm}^{-3}$ NaHCO_3 -oldatot. Majd a termosztált mérőlombikba mérjen be $8,5\text{ cm}^3$ acetont ($d = 0,792\text{ g/cm}^3$), és azonnal töltse jelig. Erőteljesen összerázás után egy $25,0\text{ cm}^3$ -es hasas pipettával vegyen mintát a termosztátba visszahelyezett lombikból. A mintát az előre elkészített NaHCO_3 -oldatba folyassa. Tíz percenként ismételje meg a mintavételt, a köztes időszakban pedig titrálja meg a befagyasztott mintákat.

2./ Ismételje meg az előbbi mérést oly módon, hogy a 250 cm^3 -es mérőlombikba $20,0\text{ cm}^3$ helyett $25,0\text{ cm}^3$ savat tesz. Mintát 7 percenként vegyen.

3./ A 3. sorozatban növelje a sav mennyiségét $30,0\text{ cm}^3$ -re, és 5 percenként vegyen mintát.

4./ A negyedik esetben $35,0\text{ cm}^3$ savat használjon, és 3 perces mintavételt alkalmazzon.

5./ A titrálási adatokból határozza meg a jód koncentrációját a kivett mintákban.

6./ Azonos mm-papíron ábrázolja a $[I_2] = f(t)$ függvényeket, és állapítsa meg a jód fogyásának sebességét mind a négy sav-koncentráció esetén.

7./ Grafikus módszerrel állapítsa meg a sav részrendűségét, és számolja ki a sebességi együtthatót (annak feltételezésével, hogy a reakció acetonra nézve elsőrendű).

c./ állandó reaktáns arány mellett különböző hőmérsékleteken határozza meg a reakció sebességi együtthatóját, és számítsa ki a reakció aktiválási energiáját.

1./ Állítsa a termosztátot $T \sim 30\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékletre. Mérjen be egy 250 cm^3 -es mérőlombikba $25,0\text{ cm}^3$ $0,05\text{ mol dm}^{-3}$ jóddoldatot (4 %-os KI-ban oldva) valamint $25,0\text{ cm}^3$ $1,0\text{ mol dm}^{-3}$ sósavat. Töltse fel a lombikot desztillált vízzel úgy, hogy a jel alatt kb. 10 cm^3 -rel legyen a folyadék nívója. Amíg a termosztátba helyezett oldat hőmérséklete a kívánt értéket eléri, mérjen be 5 db 100 cm^3 -es titrálólombikba egyenként 25 - 25 cm^3 $0,2\text{ mol dm}^{-3}$ NaHCO_3 oldatot. Majd a termosztált mérőlombikba mérjen be $8,5\text{ cm}^3$ acetont ($d = 0,792\text{ g/cm}^3$), és azonnal töltse jelig. Erőteljes összerázás után egy $25,0\text{ cm}^3$ -es hasas pipettával vegyen mintát a termosztátba visszahelyezett lombikból. A mintát az előre elkészített NaHCO_3 -oldatba

folyassa. Öt percenként ismétlje meg a mintavételt. A befagyasztott mintákat keményítő jelenlétében titrálja meg.

2./ Ismétlje meg az előbbi mérést $T \sim 35$ °C-on és $T \sim 40$ °C-on is (a tényleges hőmérsékleteket jegyezze fel, és ezeket alkalmazza az értékelésnél). Kisebb időközönként (4 ill. 3 percenként) vegyen mintát.

3./ A titrálási adatokból határozza meg a jód koncentrációját a kivett mintákban.

4./ Azonos mm-papíron ábrázolja a $[I_2] = f(t)$ függvényeket, és állapítsa meg a jód fogyásának sebességét mindhárom hőmérsékleten.

5./ Tekintse az acetone és a proton részrendjét egységnyinek, és grafikus módszerrel határozza meg mindhárom hőmérsékleten a másodrendű sebességi együtthatókat.

6./ Állapítsa meg a reakció aktiválási energiáját is (grafikus kiértékeléssel).

303. A trijodidion-képződés egyensúlyi állandójának spektrofotometriás meghatározása

Feladat: A $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$ rendszer egyensúlyi állandójának meghatározása spektrofotometriásan.

Irodalom:

Dr. Póta György: Fizikai kémia gyógyszerészhallgatók számára, Kossuth Egyetemi Kiadó, 6.9 és 7.2 fejezet

Dr. Ósz Katalin, Dr. Bényei Attila: Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlat II., Kossuth Egyetemi Kiadó, 210-211. gyakorlat

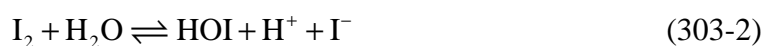
Elméleti alapok

Ha egy folyamat egyensúlyi állandóját szeretnénk meghatározni, a legkézenfekvőbb módszer a résztvevő anyagok egyensúlyi koncentrációját mérni, amiből az egyensúlyi állandó közvetlenül kiszámolható. A koncentráció meghatározására alapvetően két különböző módszert lehet használni. Az úgynevezett fizikai módszerek esetében az egyensúlyt nem zavarjuk meg a méréssel. Ez esetben olyan fizikai mennyiséget mérünk, amelyik az egyensúlyban szereplő valamely komponens koncentrációjával arányos (pl. fényelnyelés, törésmutató). A kémiai módszerek megváltoztatják a kialakult egyensúlyt, mert a koncentrációk meghatározására kémiai reakciókat (pl. titrálásos analízis) alkalmaznak. A kémiai módszerek csak abban az esetben célravezetőek, ha az egyensúly lassan áll be, így a kémiai analízishez szükséges idő alatt nem toródik el az egyensúly.

Ebben a feladatban fizikai módszerrel, spektrofotometriásan tanulmányozzuk a trijodid-ion egyensúlyi képződését és meghatározzuk az egyensúlyi állandó értékét. Az elemi jód és a jodidion között jól ismert reakcióban trijodid-ion keletkezik:



A jód vizes oldatában akkor is számolnunk kell ezzel az egyensúllyal, ha nem viszünk be külön jodidiont az elemi jód mellé, mert a (303-2) diszproporcionálódási egyensúly



mindig fennáll, és ennek során jodidion képződik. Ráadásul lúgos közegben a hipojódosav elbomlik:



Lúgos oldatban tehát a két diszproporcionálódási folyamat eredményeként a bevitt jód teljes mennyisége gyorsan jodidionná és jodátionná alakul át, és ebben a formában lesz stabil az oldat.

Mindezek következménye, hogy a (303-1) egyensúlyt csak semleges vagy savas közegben lehet zavaró mellékfolyamatok és új részecskék megjelenése nélkül vizsgálni. A mérés alapját az adja, hogy az (303-1) egyensúlyban szereplő három részecskének nagyon eltérő a fényelnyelése. Így az egyensúlyi koncentrációk spektrofotometriásan jól meghatározhatók. A spektrofotometriás méréssel nem zavarjuk meg az egyensúlyt. Egy alkalmasan kiválasztott hullámhosszon az egyensúlyi elegy eredő abszorbanciája a Lambert-Beer törvény alapján a (303-4) összefüggéssel adható meg:

$$A = (\varepsilon_1[\text{I}_2] + \varepsilon_2[\text{I}_3^-] + \varepsilon_3[\text{I}^-])d \quad (303-4)$$

ahol A az eredő abszorbanciát, ε_i az adott komponens moláris abszorbanciáját, a szögletes zárójelbe tett képlet az adott komponens egyensúlyi koncentrációját, a d betű pedig a küvetta belső falai közötti távolságot (az oldat „vastagságát”) jelenti. Mivel a méréseket a látható és a közeli UV fény hullámhossz-tartományában végezzük el, ahol a jodidionnak nincsen mérhető fényelnyelése, a jodidion koncentrációját tartalmazó tag értéke nulla és a (303-4) egyenlet egyszerűsödik:

$$A = (\varepsilon_1[\text{I}_2] + \varepsilon_2[\text{I}_3^-])d \quad (303-5)$$

A I_2 moláris abszorbanciája jodidiont nem tartalmazó oldatban határozható meg, a I_3^- -é pedig egy olyan oldat segítségével, amelyben a jodidiont olyan nagy feleslegben alkalmazzuk, hogy a teljes jód trijodid-ion formájában van jelen. Ha azonos jód-, de különböző jodidion-tartalmú oldatok spektrumát felvesszük, akkor azok egy pontban (izobesztikus pont) metszik egymást. Ebben a pontban a jód és a trijodid-ion moláris abszorbanciája megegyezik egymással, azaz a mért abszorbancia független a jód és a jodidion arányától, csak a teljes jódkoncentrációtól függ. Ebből következően az izobesztikus ponttól viszonylag távol eső hullámhosszakon érdemes mérni a fényelnyelést.

Ha ismerjük a I_3^- és a I_2 moláris abszorbanciáját két különböző hullámhosszon, és mérjük az egyensúlyi elegy abszorbanciáját ezeken a kiválasztott hullámhosszakon, akkor bármilyen összetételű rendszerben kiszámíthatóak az egyensúlyi $[I_3^-]$ és $[I_2]$ értékek (ha mindkét elnyeléssel rendelkező részecske számottevő mennyiségben van jelen). Ehhez mindkét mért abszorbanciára fel kell írni a (303-5) egyenletet és meg kell oldani az így létrejött kétismeretlenes egyenletrendszer.

Az egyensúlyi $[I^-]$ a bemérésből ismert teljes jodidion-koncentrációra felírt anyagmérlegből (az egyensúlyi- valamint a trijodid-ionként kötött jodidion-koncentrációk összege) számolható ki. A három egyensúlyi koncentráció alapján a (303-1) folyamatra jellemző egyensúlyi állandót is meg tudjuk adni.

Otthon előre elvégzendő feladatok:

- Tüntesse fel a jegyzőkönyvében azokat a táblázatokat, amelyekbe be fogja írni a mérési adatait valamint azok származtatott mennyiségeit.
- Néhány sorban ismertesse a jodometria alapjait (a reakcióegyenleteket is tüntesse fel).

A gyakorlat leírása

Szükséges anyagok:

0,1 mol dm⁻³ KI

0,01 mol dm⁻³ Na₂S₂O₃

telített I₂-oldat, melynek kénsav koncentrációja: $c = 0,001$ mol dm³

Mérési feladatok:

1./ A I₂-oldat koncentrációjának meghatározása:

Az automata bürettában található savas kémhatású, telített jóddoldatból mérjen be egy Erlenmeyer-lombikba 50,0 cm³-t. Titrálja 0,01 mol dm⁻³ Na₂S₂O₃-oldattal előbb halvány sárgára, majd 2-3 csepp keményítő-indikátor hozzáadása után elszíntelenedésig. Végezzen három párhuzamos mérést, és átlagolja a fogyásokat.

(Fontos tudni, hogy a jód az oldatból erősen párolog, ezért az oldatokat a bürettából való leengedés után rögtön titrálja, és ne mérje ki előre a titrálandó 3x50,0 cm³-t.)

2./ Az oldatok készítése a spektrofotometriás méréshez:

Készítsen a kiadott $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KI oldatból $100,0 \text{ cm}^3$ $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjút, majd jódszámlombikokba mérje be a következő oldatokat (*a jóddat erős párolgása miatt gyorsan készítse el az oldatokat, és a lombikokat mindig dugaszolja be*):

Sorszám	Telített I_2 -oldat (cm^3)	$0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ KI-oldat (cm^3)	Víz (cm^3)
1.	10,0	0,0	35,0
2.	10,0	1,0	34,0
3.	10,0	1,5	33,5
4.	10,0	3,0	32,0
5.	10,0	6,0	29,0
6.	10,0	10,0	25,0

A KI-t nem tartalmazó oldatot közvetlenül a spektrofotometriás mérés megkezdése előtt célszerű elkészíteni, és haladéktalanul fel kell venni a spektrumát.

3./ Spektrofotometriás mérések:

- Vegye fel az oldatok spektrumát $\lambda = 400\text{-}550 \text{ nm}$ tartományban.
- A spektrumsorozat alapján állapítsa meg az izobesztikus pont hullámhosszát.
- Válasszon ki két hullámhosszat, ahol a spektrumok jól elkülönülnek egymástól!
Ezeket a hullámhosszakon minden oldat esetén mérje meg a fényelnyelést.
- A jodidiont nem tartalmazó oldat esetén határozza meg a $\lambda = 460 \text{ nm}$ -es csúcshoz tartozó abszorbanciát is.

A mérési adatok feldolgozása

- A fogyások átlaga alapján (a jodometria alapegyenletének felhasználásával) számolja ki a telített jód-oldat koncentrációját.
- Határozza meg a telített jód-oldat koncentrációját a 460 nm -es csúcshoz tartozó abszorbancia értéke alapján (ezen a hullámhosszon $\varepsilon(\text{I}_2)=740 \text{ cm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{dm}^3$)! Hasonlítsa össze a kétféle módszerrel kapott értékeket, és értelmezze az esetleges eltéréseket.
- A kiválasztott hullámhosszakon határozza meg a I_2 és a I_3^- moláris abszorbanciáját.
- Írja fel mind a négy, jódot és jodidiont egyaránt tartalmazó oldatra a (303-5) egyenleten alapuló kétismeretlenes egyenletrendszer (a kiválasztott hullámhosszakon meghatározott abszorbanciák és a 3. pontban meghatározott ε_i -k felhasználásával). Számolja ki az egyensúlyi koncentrációkat, és azok ismeretében adja meg az egyensúlyi állandó értékét is.

304. Három folyadék kölcsönös oldhatóságának vizsgálata

Feladat: *Háromkomponensű rendszer (vízzel igen korlátozottan elegyedő szerves oldószer-ecetsav-víz) kölcsönös oldhatósági diagramjának megszerkesztése és a kritikus elegyedési pont meghatározása*

Irodalom:

- Dr. Póta György: Fizikai kémia gyógyszerészhallgatók számára, Kossuth Egyetemi Kiadó, 5.3. fejezet
- P. W. Atkins: Fizikai kémia I., Nemzeti Tankönyvkiadó, 8.1-8.8 fejezet
- Fizikai-kémiai laboratóriumi gyakorlatok (szerkesztő: Peintler Gábor) JATEPress, Szeged (1998), 4. gyakorlat

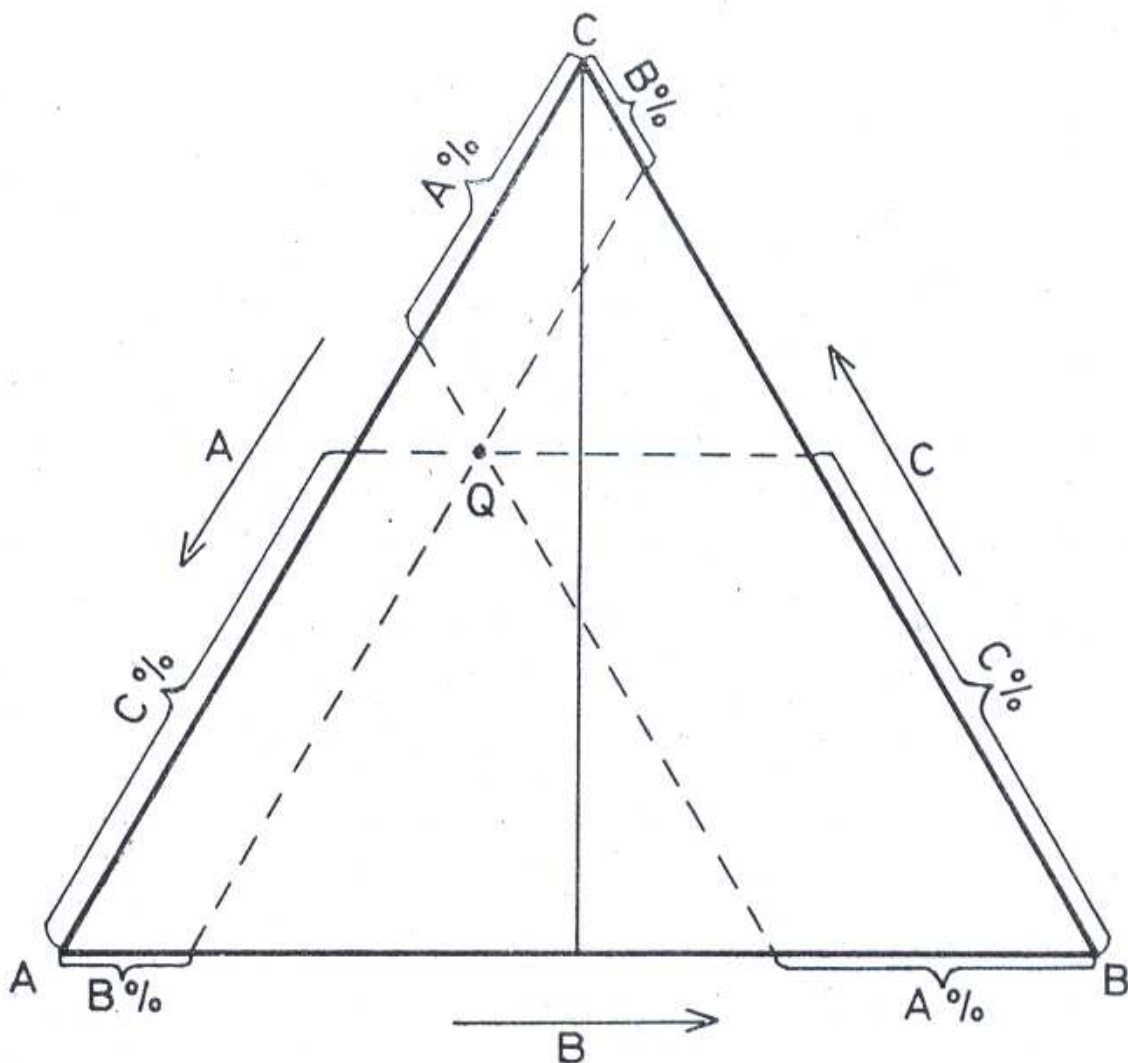
Elméleti alapok

A különböző szintézisek termékeit gyakran ún. extrakcióval választják szét. Ezt az eljárást alkalmazzák pl. a homogén katalitikus reakciókban is a termék és a katalizátor elkülönítésére. Ebben az esetben az oldathoz egy olyan oldószert adnak, amely a katalizátort nem, de a terméket jól oldja, és ugyanakkor a katalitikus reakcióban használt oldószerral gyakorlatilag nem elegyedik. A két fázis intenzív keverése mellett a termék átoldódik az extrahálásra alkalmazott oldószerbe, a katalizátort tartalmazó oldat pedig ismételt felhasználható. A sikeres kivitelezéshez ismerni kell az oldószerek kölcsönös oldhatósági viszonyait.

A folyadékok egymással korlátozottan, vagy korlátlanul elegyednek. Jellemzésükre az ún. oldhatósági diagramok szolgálnak. A Gibbs-féle fázisszabály szerint a szabadsági fokok (S_z), a komponensek száma (K) és a fázisok száma (F) közötti kapcsolat

$$S_z + F = K + 2 \quad (304-1)$$

összefüggéssel írható le. Egy homogén 3 komponensű rendszer esetén tehát 4 szabadsági fok lehetséges, azaz síkban csak abban az esetben ábrázolhatjuk az összetételt, ha két paramétert állandónak tekintünk (rendszerint a nyomást és a hőmérsékletet szokás állandó értéken tartani). A három koncentrációviszony együttes ábrázolása egyenlő oldalú háromszögben, ún. háromszögdiagramokban lehetséges (304-1. ábra).

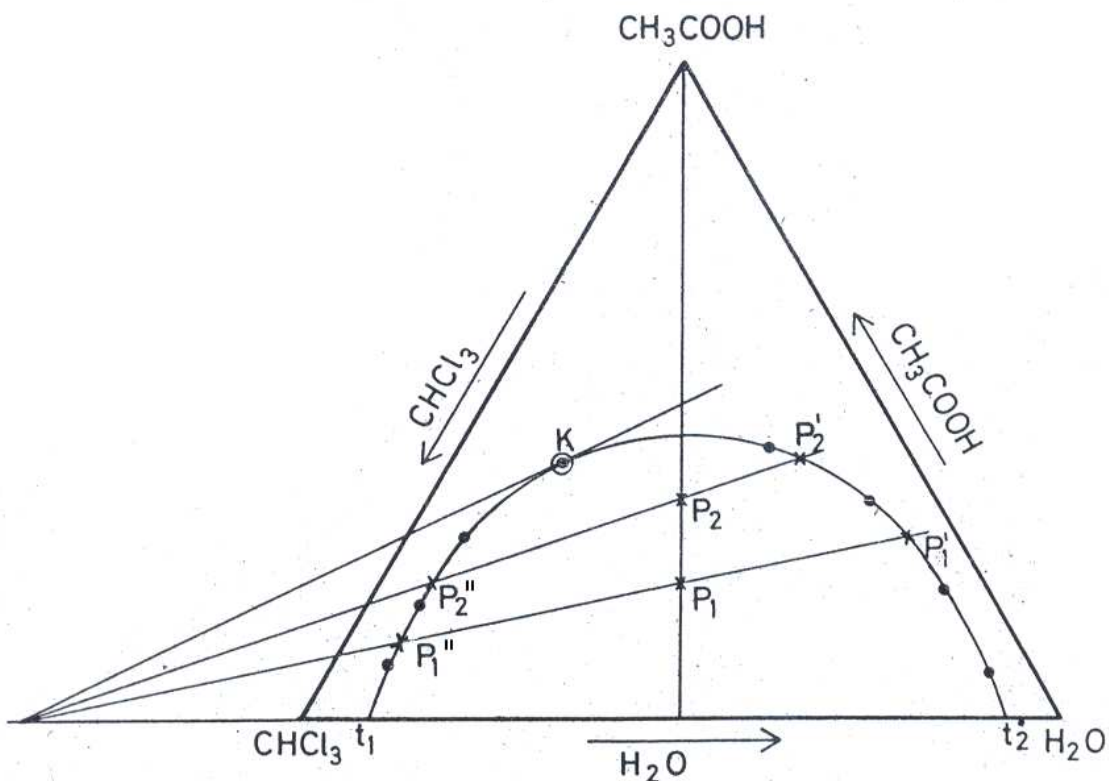


304-1. ábra. Egy háromkomponensű rendszer összetételének leolvasása a háromszögdiagramról

A háromszögdiagram A, B, C-vel jelölt csúcsai azt jelzik, hogy a megfelelő komponensek éppen 100%-ban vannak jelen. A háromszög oldalai az A-B, A-C valamint a B-C komponensekből álló rendszerek összetételét mutatják. Ha meg akarjuk tudni, hogy a 304-1. ábrán bejelölt Q pontnak milyen összetétel felel meg, akkor húzzunk párhuzamost rajta keresztül pl. az A csúccsal szemben lévő oldallal, és az kimetszi mindkét, A komponensre jellemző tengelyen annak százalékos arányát. Ugyanígy B és C aránya is leolvasható, ha ezekkel a csúcsokkal szemben lévő oldalakkal húzzunk párhuzamost.

A háromkomponensű rendszereknél a legtöbb esetben olyanokkal van dolgunk, mikor kettő egymással csak korlátozottan, de a harmadikkal mindkettő korlátlanul elegyedik. Erre a típusra igen jó példa az ecetsav-víz-kloroform rendszer: a kloroform és a víz korlátozottan, de

az ecetsav mindkettővel korlátlanul elegyedik. Ennek következtében bizonyos összetételeknél egyfázisú, más összetételeknél kétfázisú rendszerek képződnek (304-2. ábra). A gyakorlati élet szempontjából is fontos meghatározni az egyes elegyítési arányoknál a fázisok számát, ill. a fázisokban a komponensek koncentrációját (egyensúlyi összetételét) valamint a kritikus elegyedési pontot (K betűvel szokás jelölni, de nem tévesztendő össze a 304-1 egyenletben feltüntetett komponensek számával). Ez utóbbi azt az összetételt jelzi, ahol az addig homogén oldat kétfázisúvá válik.



304-2. ábra. Az ecetsav-víz-kloroform rendszer háromszögdiagramja

Otthon előre elvégzendő feladatok:

- Az ismeretlen oldószer és az ecetsav mennyiségeinek kiszámítása a kísérleti útmutatóban leírtak szerint (a számítások menetét is tartalmaznia kell a jegyzőkönyvnek). A gyakorlat legelején kérdezze meg a gyakorlatvezetőt, hogy az 50-65 tf% tartomány mely pontjában végezze el az ecetsav mennyiségének kiszámítását, és ennek a számításnak a részletes leírását kérjük.
- Tervezze meg a mérési és számítási adatainak összefoglalására szolgáló táblázato(ka)t.

A gyakorlat leírása

Szükséges anyagok:

ismeretlen szerves oldószer

ecetsav

5,0 mol dm⁻³ NaOH

fenolftalein indikátor-oldat

A méréseket teljesen tiszta és száraz eszközökkel végezzük!

A gyakorlat során használt szerves oldószerek belélegzése veszélyes. Az ecetsav és a NaOH-oldat maró hatású, ezért védőkesztyű és védőszemüveg viselése kötelező!

Mérési feladatok és azok értékelése:

I. Kölcsönös oldhatósági diagram szerkesztése

Mérési adatokhoz kétféle módon (A./ és B./ módszer) is juthatunk. A gyakorlatvezető jelöli ki, hogy melyiket kell alkalmazni.

A./ módszer

1./ Készítsen 20-20 cm³ elegyet az ecetsav valamint az ismeretlen oldószer felhasználásával úgy, hogy azok ecetsavra nézve 0, 20, 40, 60, 80 tf%-osak legyenek. A jól záródó lombikokban erősen összerázott mintákat vízzel titrálja mindaddig, amíg az elegy zavarossá nem válik (célszerű a 40:60 tf %-os oldattal kezdeni a mérést, mert ilyen körülmények mellett a harmadik komponensből jól mérhető mennyiséget kell adagolni a rendszerhez). Az ismeretlen oldószer titrálásakor gyakran egyetlen csepp is elegendő a zavarosság eléréséhez. A csepp térfogatát a gyakorlat végén érdemes meghatározni úgy, hogy adott mennyiségű pl. 0,2 cm³ vizet cseppenként eresszen le a titráláshoz használt bürettából, és számolja meg az adott mennyiséghez tartozó cseppek számát). A kétkomponensű elegy %-os összetételének kiszámolása után az egyik talppontot (t_1) jelölje be a diagramon.

2./ Készítsen 20-20 cm³ 20, 40, 60, 80 % vizet tartalmazó víz-ecetsav elegyeket, és ezeket titrálja az ismeretlen oldószerrel a zavarosság megjelenéséig. Állapítsa meg azt is, hogy milyen térfogatú ismeretlen oldószer hatására válik zavarossá 20 cm³ víz. A kétkomponensű elegy %-os összetételének kiszámolása után a másik talppontot (t_2) is jelölje be a diagramon.

B./ módszer

1./ Készítsen három olyan elegyet az ecetsavból és az ismeretlen oldószerből, melyek ecetsavra nézve 70, 80 és 90 tf%-osak (az elegyek térfogata mindhárom esetben 20-20 cm³ legyen). Jól záródó lombikokban erősen rázza össze ezeket, majd vízzel titrálja mindaddig, amíg az elegy zavarossá nem válik (a 70 tf %-os oldattal célszerű kezdeni a mérést, mert ilyen körülmények mellett jól mérhető a zavarosság megjelenéséhez szükséges víz térfogata).

2./ A vegyszerekkel való takarékoság érdekében az ecetsavra nézve 0-65 tf%-os elegyekhez fel kell használni az előző titrálás során használt oldatokat a következő módon:

a./ Az ismeretlen oldószer 25 cm³-ét titrálja zavarosságig vízzel. Jegyezze fel a fogyott víz mennyiségét. (**VIGYÁZAT!** Gyakran egyetlen csepp is elegendő a zavarosság eléréséhez. A csepp térfogatát a gyakorlat végén érdemes meghatározni úgy, hogy adott mennyiségű pl. 0,2 cm³ vizet cseppenként erresszen le a titráláshoz használt bürettából, és számolja meg az adott mennyiséghez tartozó cseppek számát). A kétkomponensű elegy %-os összetételének kiszámolása után az egyik talppontot (t_1) jelölje be a diagramon.

b./ A vízzel megtitrált ismeretlen oldószerhez adjon annyi ecetsavat, hogy ennek aránya 10 % legyen a szerves komponensek együttes térfogatának. A szükséges 2,777 cm³ helyett a pontosabban bemérhető mennyiséget, 2,8 cm³ ecetsavat adjon a lombikba. Jól rázza össze, majd a kitisztult oldatot ismételten titrálja vízzel zavarosságig. Az oldószerkeverékre fogyott vízmennyiség a két titrálás során hozzáadott részletek összege.

c./ Ehhez az oldathoz adjon annyi ecetsavat, hogy a szerves komponensek együttes térfogatának 30 %-a ecetsav legyen. A számolásnál vegye figyelembe, hogy az oldat már tartalmaz 2,8 cm³ ecetsavat. A számolás eredményét ismét tizedpontossággal adja meg, és ilyen térfogatú ecetsavat adagoljon a b./ pontban megtitrált elegyhez. Jól rázza össze, majd a kitisztult oldatot ismételten titrálja zavarosságig vízzel. Az oldószerkeverékre fogyott vízmennyiség az eddigi három titrálás során hozzáadott részletek összege.

d./ Növelje az ecetsav mennyiségét olyan mértékben, hogy a két szerves komponens együttes térfogatának 40 %-a ecetsav legyen. A számolásnál vegye figyelembe, hogy az oldat már tartalmaz >2,8 cm³ ecetsavat. A számolás eredményét ismét tizedpontossággal adja meg, és ilyen térfogatú ecetsavat adagoljon a c./ pontban megtitrált elegyhez. Jól rázza össze, majd a kitisztult oldatot ismételten titrálja zavarosságig vízzel. Az oldószerkeverékre fogyott vízmennyiség az eddigi négy titrálás során hozzáadott részletek összege.

e./ Folytassa a titrálást úgy, hogy az ismételt hozzáadott ecetsav eredményeként a szerves komponensek térfogata egyenlővé váljon.

f./ A kapott elegyhez adjon annyi ecetsavat, hogy aránya megfeleljen a gyakorlatvezető által megadott tf%-nak. A feltisztult oldatot titrálja ismét zavarosságig.

3./ A másik talppont (t_2) meghatározásához 20 cm^3 vízhez cseppenként adjon annyi (ismeretlenként kapott) szerves oldószert, amíg az elegy zavarossá nem válik!

Tételezze fel, hogy ideális elegyedés történt. A titrálási adatokból számolja ki az egyes rendszerek tf%-os összetételét, és a kapott értékeket ábrázolja a háromszögdiagramon! Ez történhet pl. úgy, hogy a háromkomponensű rendszerre jellemző ecetsav %-ot kijelöli az ecetsav koncentrációra jellemző tengelyeken, és a pontokat összeköti. Ugyanez a vízre vonatkozó adattal is végrehajtható. Az egyenesek metszéspontja az oldékonysági görbe egy pontját jelöli ki, és az összes adat ábrázolását követően a 304-2. ábrához hasonló oldékonysági diagram rajzolható meg.

II. Kritikus elegyedési pont meghatározása

1./ Egy-egy elválasztó tölcserben mérjen össze két olyan kétfázisú rendszert, melyek az ismeretlen oldószert és a vizet 1:1 arányban tartalmazzák, de az ecetsav koncentrációjuk eltér (pl. $7,5\text{-}7,5 \text{ cm}^3$, ill. $6,5\text{-}6,5 \text{ cm}^3$ vizet és ismeretlen tartalmazzon az elegy, és legyen az elsőben $5,0 \text{ cm}^3$, míg a másodikban $7,0 \text{ cm}^3$ ecetsav). Tüntesse fel a bruttó összetételeket jelző pontokat a háromszög-diagramon (P_1 és P_2)! Alaposan rázza össze a rendszereket, majd szétválás után titrálja meg a vizes fázist a kiadott NaOH-oldattal.

2./ Az ecetsav $1,0 \text{ cm}^3$ -ét hígítsa meg kb. 10 cm^3 vízzel, majd titrálja meg a NaOH-oldattal! Ennek az adatnak a felhasználásával állapítsa meg a vizes fázisok ecetsav tartalmát! Tekintse úgy, hogy az ismeretlen oldat egyáltalán nem elegyedik a vízzel, és számolja ki mind a vizes (P'_1 és P'_2), mind a szerves fázisok (P''_1 és P''_2) összetételét.

3./ Szerkessze meg a P_1 , P'_1 és P'_2 valamint a másik három pont által meghatározott bekötő vonalakat és azok közös találkozási pontját a háromszög oldalának meghosszabbításával. E pontból húzzon érintőt a görbéhez, amely kijelöli a kritikus elegyedési pontot.

305. Átviteli szám meghatározása Hittorf- és a mozgó határfelületek módszerével

Feladat: *Elektrolitok átviteli számának meghatározása Hittorf-féle és mozgó határfelületek módszerével.*

Irodalom:

Dr. Póta György: Fizikai kémia gyógyszerészhallgatók számára, Kossuth Egyetemi Kiadó, 9.1 fejezet

Dr. Csongor Józsefné, Dr. Horváthné Dr. Csajbók Éva, Dr. Kathó Ágnes:

Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlat I. (Bevezetés a fizikai kémiai mérésekbe), 108. gyakorlat

Elméleti alapok

Az átviteli szám egy egység nélküli arányszám, ami azt fejezi ki, hogy a vizsgált ion az elektroliton áthaladt elektromosság hányad részét szállítja. Így pl. egy kétionos elektrolit átviteli számát a következő egyenletek definiálják:

$$t_k = \frac{\lambda_k}{\lambda_k + \lambda_a} \quad (305-1)$$

és

$$t_a = \frac{\lambda_a}{\lambda_k + \lambda_a} \quad (305-2)$$

vagy általában több elektrolitot tartalmazó rendszerekre teljes disszociációt feltételezve:

$$t_i = \frac{c_i \lambda_i}{\sum_j c_j \lambda_j} \quad (305-3)$$

Az átviteli szám definíciójából következik, hogy:

$$\sum_j t_j = 1,0 \quad (305-4)$$

Az átviteli szám nem az egyes ionfajtákra jellemző, hanem az adott elektrolitra. Megadja az egyes ionfajtáknak a részesedési arányát az áramvezetésben. A (305-3), (305-4) egyenletekből az is látszik, hogy valamely ionfajta részesedése az elektromosság vezetéséből tetszőleges mértékben lecsökkenthető, ha a célnak megfelelő elektrolit hozzáadásával megnöveljük más ionok átviteli számát. Ezt a lehetőséget a gyakorlatban számos esetben felhasználják (pl. polarográfiában).

A (305-1) és (305-2) összefüggésekben a kationt és az aniont a kezdőbetűikkel különböztettük meg. A c a koncentrációt (egy mólnyi elektron töltésével egyező elektromos töltésű ion anyagmennyisége az oldat $1,0 \text{ dm}^3$ -ében), a λ_i pedig az i -edik ion moláris fajlagos vezetőképességét jelzi. Az átviteli szám meghatározásának két módszerével ismerkedünk meg kétionos rendszerekben.

Az egyik a **Hittorf-féle** módszer, ami az elektród környezetében bekövetkező koncentráció-változás meghatározásán alapul. Ehhez ismerni kell az elektrolíziskor végbemenő elektródfolyamatokat valamint az elektromosság szállításában közreműködő ionokat.

A **Hittorf-féle** módszerrel történő átviteli szám meghatározása szempontjából az elektrolitok három csoportra oszthatók:

- 1./ Az anódtérben bekövetkező koncentráció-csökkenésből a kation átviteli száma (t_k), a katódtérben bekövetkezőből pedig az anion átviteli száma (t_a) határozható meg.
- 2./ Mind az anódtérben bekövetkező koncentráció-csökkenésből, mind a katódtérben bekövetkező koncentráció-növekedésből a kation átviteli száma (t_k) határozható meg.
- 3./ Az anódtérben bekövetkező koncentráció-növekedésből és a katódtérben bekövetkező koncentráció-csökkenésből egyaránt az anion átviteli száma (t_a) nyerhető.

Az 1. csoportba tartozó elektrolitok viselkedését a **HCl-oldattal** szemléltetjük:

Az elektródterekben a töltések száma változhat elektrolízis és ionvándorlás révén.

A legegyszerűbben akkor járunk el, ha $n=1$ mol elektron (ami megfelel $1F$, azaz 96500 C/mol töltésnek) halad át az elektroliton, és ekkor elektrolízis következtében a katódtérben a H^+ -ra nézve 1 mol anyagmennyiség-csökkenés lép fel (az anódtérben ilyen reakció nem játszódik le). Ennek a választásnak az az előnye, hogy az átviteli szám értéke (ami egy egység nélküli arányszám) és az ionvándorlási folyamatokban résztvevő ionfajták anyagmennyisége szám szerint megegyezik. Természetesen, a méréskor Q töltésmennyiség lesz a cellán átvezetve, így

az elektrolízisben a résztvevő ionfajták anyagmennyiség-csökkenése (az általunk vizsgált 1:1 elektrolitok esetében) nem 1 mol, hanem Q/F mol lesz.

Ionvándorlás révén az anódtérből t_k számértékének megfelelő mól H^+ -ion vándorol a katód felé, tehát ugyanilyen mértékben megnő a katódtérben a vizsgált ion mennyisége. Ennélfogva az anódtérben a bruttó anyagmennyiség-változás azonos nagyságú $-t_k$ -val, (az előjel a csökkenést jelzi), a katódtérben pedig: $-1+t_k = -t_a$ -val a (305-4) egyenlet alapján.

A kloridion koncentrációinak változásai: elektrolízis következtében 1 mol Cl^- semlegesítődik az anódon (a katódtérben ilyen reakció nem játszódik le). Ionvándorlás következtében viszont t_a -val megegyező mol anyagmennyiséggel növekszik a kloridion az anód-, és ugyanennyivel csökken a katódtérben. Tehát az n_a bruttó anyagmennyiség-változás az anódtérben $-1 + t_a = -t_k$ -val illetve a katódtérben $-t_a$ -val lesz azonos a (305-4) egyenlet alapján.

Mindezek alapján a HCl anyagmennyisége az egyes elektródterekben úgy változik, hogy az anódtérbeli koncentrációváltozásból a kation átviteli számát számíthatjuk ki, míg a katódtérbeliből az anionét. Az előbbieken láttuk, hogy 96500 C áthaladásakor az anódtérben bekövetkező anyagmennyiségváltozás t_k mól, és tételezzük fel, hogy ettől eltérő töltésmennyiség (Q) áthaladásakor a mol változás következik be, vagyis felírható

$$t_k = \frac{a \cdot F}{Q} \quad (305-5)$$

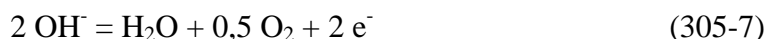
illetve

$$t_a = \frac{b \cdot F}{Q} \quad (305-6)$$

ahol b a katódtérben bekövetkező anyagmennyiség-változás (F a Faraday-állandót jelenti).

Az elektrolitok másik csoportjának bemutatására a **KOH**-ot választjuk példaként: Mivel a H^+ leválási potenciálja alacsonyabb, mint a K^+ -é, ezért elektrolíziskor a katódtérben nem változik a K^+ koncentrációja, de a potenciálkülönbség hatására bekövetkező ionvándorlás révén, 96500 C áthaladásakor, t_k -val azonos nagyságú mól K^+ érkezik a katódtérbe, vagyis a K^+ anyagmennyisége t_k -val egyező móllal növekszik a katódtérben, az anódtérben viszont ugyanennyivel csökken ($-t_k$).

Elektrolízis révén 96500 C hatására 1 mol OH^- semlegesítődik az anódon, miközben a (305-7) reakció következik be:



Ionvándorlás következtében az OH^- anyagmennyisége t_a -nak megfelelő értékkel nő, azaz $-1 + t_a = -t_k$ mol lesz a teljes anyagmennyiség-változás az anódtérben.

Nézzük meg, mi történik a katódtérben a OH^- -ionnal:

1 mol H^+ semlegesítődése miatt 1 mol OH^- marad vissza, és ionvándorlás miatt t_a -nak megfelelő értékkel csökken az OH^- anyagmennyisége, vagyis a bruttó OH^- anyagmennyiség-változás $1 - t_a = t_k$ mol lesz a katódtérben.

A 3. csoportba tartozó elektrolitokra legyen a HNO_3 a példa:

Könnyen belátható, hogy a hidrogénion szempontjából a tárgyalás megegyezik az 1. csoportban tárgyalt sósavéval. A OH^- kisebb leválási potenciálja miatt a nitrátionok nem semlegesítődnek, ezért elektrolízis következtében a nitrátion-koncentráció nem változik. Ionvándorlás révén azonban t_a -val megegyező mollaal növekszik az anódtérben a nitrátion anyagmennyisége. Tehát a katódtérben t_a mollaal csökken, míg az anódtérben ugyanennyi mollaal növekszik a HNO_3 mennyisége 1 mol elektron áthaladásakor.

A mozgó határfelületek módszerével viszonylag gyorsan határozhatjuk meg a kationok átviteli számát.

A (305-1) vázlatosan mutatja a mérőcella felépítését. A q keresztmetszetű csőben (pipettából készült) helyezzük el a vizsgálni kívánt, indikátorral megfestett, savas kémhatású elektrolitot. Az oldaton Cd-anód és Ag/AgCl katód alkalmazásával egyenáramot vezetünk át. Az anódon képződő Cd^{2+} -ionok és a vizsgálni kívánt elektrolit ionjai határfelületi rétegeket képeznek és ennek a többszörös rétegnek az elmozdulását figyeljük az időben.

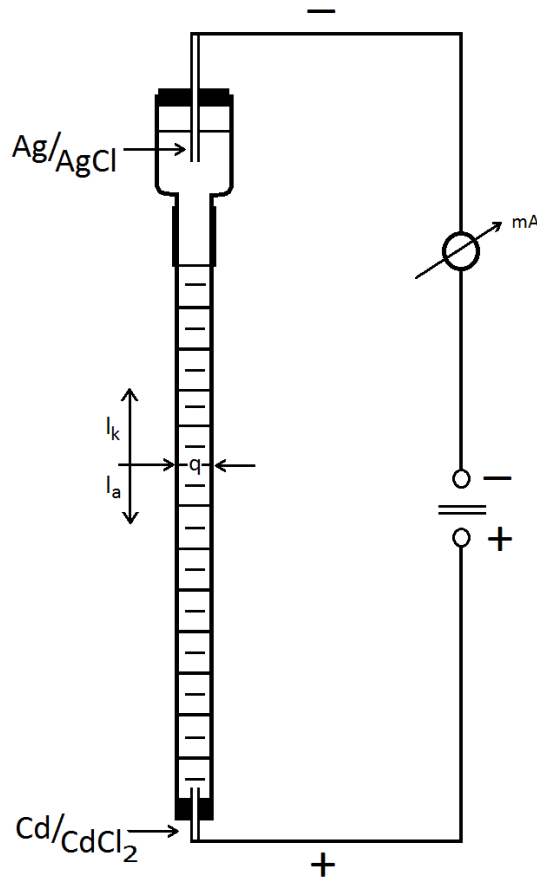
A meghatározás a következő megfontoláson alapszik: Ha a vizsgálni kívánt elektrolit (MA) hígítása V' , akkor a vizsgált határrétegben eredetileg egymás mellett lévő kation és anion V' térfogatnak megfelelő távolságra mozdul el egymástól $F = 96500 \text{ C}$ áthaladásakor. Ettől eltérő töltésmennyiség (Q) áthaladásakor pedig $V = Q/F * V'$ lesz az elmozdulásra jellemző térfogat. Ez utóbbi térfogat kifejezhető a kation és anion elmozdulásának a távolságával is, azaz

$$V = q(l_k + l_a) = (Q/F)V' \quad (305-8)$$

ahol l_k és l_a a kation és az anion elmozdulása, q pedig a cső keresztmetszete. Tekintve, hogy az abszolút ionmozgékonyosság és az ionok moláris fajlagos vezetése csak egy szorzótényezőben

különbözik, és mind a kettő arányos az ellentétes töltésű ionoknak a megfelelő elektród felé történő elmozdulásának nagyságával, a (305-1)-et a következő formában is felírhatjuk:

$$t_k = \frac{l_k}{l_k + l_a} \quad (305-9)$$



305-1. ábra. Átviteli szám meghatározása a mozgó határfelületek módszerével

A (305-8) és (305-9) egyenletek összevonhatók, és a hígítást - a közöttük levő kapcsolat alapján - a koncentrációval is felválthatjuk. Ha q keresztmetszetű csőben l_k elmozdulás bekövetkezéséhez szükséges idő t , akkor az áthaladt töltésmennyiség kifejezhető az átfolyó áram erőssége (I) segítségével ($Q=It$) is. Tekintve, hogy a határfelület elmozdulása térfogatban is kifejezhető ($ql_k=V$) a következő összefüggésekhez juthatunk:

$$t_k = \frac{Fql_k}{QV} = \frac{FcV}{It} \quad (305-10)$$

Otthon előre elvégzendő feladatok:

- Ismertesse röviden a töltésmennyiségek meghatározásának módjait.
- Számítsa ki, hogy milyen erősségű áramot kell átvezetnie a Hittorf-cellán ahhoz, hogy kb. 3 óra alatt mintegy 300 C töltés folyjék át a cellán.

A gyakorlat leírása

Szükséges vegyszerek:

0,2 mol·dm ⁻³ HCl	Oettel-féle oldat
0,2 mol·dm ⁻³ HClO ₄	(125g CuSO ₄ +50 g cc.H ₂ SO ₄ + 50 g
0,1 mol·dm ⁻³ H ₂ SO ₄	C ₂ H ₅ OH /1dm ³ oldat)
0,1 mol·dm ⁻³ HCl (+indikátor)	

Mérési feladatok és értékelésük:

Hittorf-féle módszer:

Az elektrolizáló cellát töltsse fel a vizsgálni kívánt elektrolittal, és tegye bele a várt elektródreakcióknak megfelelő elektródokat (a folyadékszintet úgy kell beállítani, hogy az elektródtereket összekötő diafragma teljes felülete benne legyen a folyadékban).

Tisztítsa meg a réz coulombmérő katódját, és mérje le analitikai mérlegen 4 tizedes jegy pontossággal. A Cu-elektrodok behelyezése után Oettel-féle oldattal töltsse fel az edényt.

Az egyenáramforrást kösse sorba a cellával és a coulombmérővel, majd indítsa el az elektrolízist az otthon kiszámolt áramerősség alkalmazása mellett.

Az elektrolízissel párhuzamosan határozza meg a kiindulási oldat összetételét. 10-10 cm³ mintákkal három párhuzamos titrálást végezzen.

Az elektrolízis befejezését követően tiszta, száraz és ismert tömegű Erlenmeyer-lombikokba eressze le a katódtérben és az anódtérben lévő oldatot, és mérje meg ismét az edények tömegét. 10-10 cm³ mintákkal, három-három párhuzamos titrálással határozza meg az oldatok összetételét.

Az elektródterekben bekövetkezett anyagmennyiség változások felhasználásával számítsa ki az átviteli számokat!

Mozgó határfelületek módszere

A Hittorf-féle meghatározással párhuzamosan végezze el az indikátorral színezett sav átviteli számának a meghatározását mozgó határfelületek módszerével.

Töltse fel a cellát az elektrolittal, és kapcsolja rá az egyenáramforrást! Az áramkörbe iktasson be egy árammérőt is!

A gyakorlatvezetőtől kérdezze meg, hogy állandó áramerősséget vagy állandó feszültséget alkalmazzon-e. Ha állandó áramerősség mellett elektrolizál, akkor a (305-10) egyenlet átrendezésével kapott egyenlet értelmében V a következő lesz:

$$V = \frac{I_k t}{F c} \quad (305-11)$$

A határfelület elmozdulását kifejező V térfogatot kell ábrázolnia az idő függvényében. A kiválasztott, 5-10 mA erősségű áramot a feszültség változtatásával lehet állandó értéken tartani. A határréteg megjelenése után mintegy 20 percig kövesse a határréteg vándorlását, és legalább 5 alkalommal olvassa le a határfelület vándorlásához tartozó időket.

Állandó feszültség alkalmazása esetén az áramerősség fokozatos csökkenése miatt a (305-10) egyenletben szereplő töltésmennyiség az $I = f(t)$ függvény grafikus integrálásával határozható meg. A határréteg megjelenését követően 2-3 percenként kell feljegyezni az adott időponthoz tartozó áramerősség értékeit. A határréteg helyzetét elegendő csak a (kb. 20 percig folytatott) mérés kezdetén és a végén leolvasni.

306. Közepes ionaktivitási együttható meghatározása oldhatóságmérés alapján

Feladat: Közepes ionaktivitási együttható meghatározása SrCrO_4 (vagy CaSO_4) telített vizes oldatában a Debye-Hückel illetve a kiterjesztett Debye-Hückel egyenlet alapján. A Debye-Hückel egyenlet érvényességének vizsgálata különböző ionerősségű, SrCrO_4 -ra (vagy CaSO_4 -ra) nézve telített vizes oldatokban

Irodalom:

Dr. Póta György: Fizikai kémia gyógyszerészhallgatók számára, Kossuth Egyetemi Kiadó, 7.2. fejezet

Dr. Csongor Józsefné, Dr. Horváthné Dr. Csajbók Éva, Dr. Kathó Ágnes:

Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlat I. (Bevezetés a fizikai kémiai mérésekbe), 104 és 112. gyakorlat

Haladó fizikai-kémiai laboratóriumi gyakorlatok (szerkesztő: Peintler Gábor) JATEPress, Szeged (2000), II. 4. gyakorlat

Elméleti alapok

Állandó nyomáson és hőmérsékleten termodinamikai egyensúly áll be a telített vizes oldat és a vele érintkező szilárd só között. A folyamatot az aktivitásokkal (a) felírt oldhatósági szorzattal (K_{sol}) jellemezzük, amely biner só esetén a következőképpen írható fel:

$$K_{\text{sol}} = a_+ a_- \quad (306-1)$$

Az aktivitás fogalmának bevezetésével az ideális esetekre megállapított termodinamikai összefüggések alkalmazása kiszélesedett. Reális esetekben: a koncentrációk helyett aktivitást alkalmazunk, és a két mennyiség között az aktivitási együttható teremt kapcsolatot:

$$a = \gamma c \quad (306-2)$$

A γ aktivitási együttható értéke koncentrációfüggő, kifejezi az ideális oldattól való eltérés mértékét: a Lewis-Randall konvenció szerint elektrolitoldatoknál a hígítás növekedtével egyhez tart. Az aktivitási koefficiens kiszámítására Debye és Hückel dolgozott

ki egy, a híg oldatokra érvényes, csak elektrosztatikus kölcsönhatásokat figyelembe vevő elméletet, melynek alkalmazását és korlátait kívánja jelen gyakorlat egy példán bemutatni.

A tiszta SrCrO_4 telített vizes oldatára még érvényes a Debye-Hückel-féle határtörvény, így a közepes ionaktivitási együttható ($\gamma_{\pm,0}$) a telített vizes oldatban a (306-3) egyenlettel számolható:

$$-\lg \gamma_{\pm,0} = A |z_+ z_-| I_0^{1/2} \quad (306-3)$$

ahol $A = 0,509$ ($t = 25$ °C-on és vizes oldatokban) z_i az ionok töltése, I pedig a (306-4) egyenlet szerinti ionerősség:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (306-4)$$

A kiterjesztett Debye-Hückel egyenletben az ionok már nem pontszerűek. A (306-5) egyenletben

$$\lg \gamma_{\pm,0} = -A / z_+ z_- / I_0^{1/2} / (1 + Ba I_0^{1/2}) \quad (306-5)$$

szereplő közepes ionátmérő ($a = 5 \cdot 10^{-8}$ cm) azt a legkisebb távolságot jelöli, amelyre két gömbszimmetrikus ion megközelíti egymást ($B = 0,3286 \cdot 10^8 \text{ mol}^{-0,5} \text{ dm}^{1,5} \text{ cm}^{-1}$ vizes oldatokban $t = 25$ °C-on). Megjegyzendő, hogy mind az ionerősséget, mind a Ba szorzatot dimenzió nélküli mennyiségként is szokás definiálni.

A közepes ionaktivitási együttható az ionerősség növelésével az előbbi összefüggések alapján csökkenni fog. Ha a SrCrO_4 telített vizes oldatához saját ionokat nem tartalmazó sót, azaz idegen elektrolitot adagolunk, akkor az oldékonysági szorzat állandósága csak akkor marad fenn, ha az aktivitási együttható csökkenését a SrCrO_4 oldékonyságának növekedése kíséri. Tekintve, hogy a Sr^{2+} valamint a CrO_4^{2-} ionkoncentrációk megegyeznek a sóéval, mindkét ionra felírható a következő azonosság:

$$a = c_0 \gamma_{\pm,0} = c \gamma_{\pm} = \text{konst.} \quad (306-6)$$

ahol c_0 a tiszta vízben, c pedig idegen elektrolit jelenlétében mért oldhatóság mol dm^{-3} -ben. A (306-6) egyenletet logaritmizálva és átrendezve kapjuk a (306-7) egyenletet:

$$\lg \gamma_{\pm} = \lg \frac{c_0}{c} + \lg \gamma_{\pm,0} \quad (306-7)$$

A (306-7) valamint a (306-3) egyenlet révén jutunk ahhoz az összefüggéshez, melynek segítségével a Debye-Hückel-féle határtörvény érvényességét tanulmányozhatjuk:

$$\lg \frac{c}{c_0} = \lg \gamma_{\pm,0} - \lg \gamma_{\pm} = A |z_+ z_-| (I^{1/2} - I_0^{1/2}) \quad (306-8)$$

Grafikus értékeléssel megállapítható, hogy lineáris összefüggés van-e a független (az ionerősségek négyzetgyökeinek különbsége) és a függő változó ($\lg c/c_0$) között, azaz érvényes-e ezekben az oldatokban a Debye-Hückel egyenlet.

A SrCrO_4 példáján bemutatott gondolatmenet érvényes a CaSO_4 telített oldataira is. Az alkalmazandó mérés technika azonban függvénye annak, hogy a hallgatónak melyik vegyülettel kell méréseket végeznie. Míg a sárga színű SrCrO_4 koncentrációja kényelmesen meghatározható spektrofotometriás módszerrel, addig a színtelen Ca-só esetén komplexometriás meghatározást célszerű alkalmazni.

Otthon előre elvégzendő feladatok:

- Írja le a cellakonstans meghatározásának módját, és tüntesse fel a szükséges irodalmi adato(ka)t is.
- Tervezze meg a mérési adatokat és a származtatott mennyiségeket befogadó táblázatokat.

A gyakorlat leírása

I./ Stroncium-kromát

Szükséges anyagok:

SrCrO_4 -ra nézve telített vizes oldat

SrCrO_4 -ra nézve telített vizes oldatok, melyek KNO_3 -t is tartalmaznak

$0,010 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl-oldat

$0,100 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl-oldat

Mérési feladatok és értékelésük:

1./ SrCrO₄-ra nézve telített vizes oldat koncentrációjának (c_0) és közepes ionaktivitási együtthatójának meghatározása

a./ A szűrőt öblítse át az idegen elektrolitot nem tartalmazó telített oldat kis részletével. Szűrje le a kiadott szuszpenziót.

b./ Határozza meg a vezetőképességi cella állandóját KCl-oldatok segítségével.

c./ Öblögesse desztillált vízzel mindaddig a cellát, amíg a vezetőképesség nem állandósul. Ezt az értéket fogadja el a víz vezetőképességének, és ha szükséges, alkalmazza korrekciós tagként. (Az értékelésnél magyarázza meg, hogy miért tér el több nagyságrenddel a kísérletileg meghatározott vezetés az elméletileg várt értéktől.)

d./ Hígítsa fel az idegen elektrolitot nem tartalmazó, SrCrO₄-ra nézve telített vizes oldatot tízszeresére (a hígításra azért van szükség, hogy az oldat fényelnyelése a kívánt tartományba essen). Mérje meg a vezetőképességét és a fényelnyelését az oldott anyag spektrumának jellemző hullámhosszánál (kb. 400-nm-nél).

e./ Számolja ki a SrCrO₄-ra nézve telített vizes oldat koncentrációját (az ionok végtelen híg oldatban mért moláris fajlagos vezetési adatait a javasolt irodalom tartalmazza)! Ne feledkezzen meg arról, hogy mérési adatai a hígított oldatra vonatkoznak.

f./ Határozza meg a stroncium-kromát abszorpciós együtthatóját a Lambert-Beer törvény alapján az idegen elektrolitot nem tartalmazó oldatban!

g./ Számolja ki az idegen elektrolitot nem tartalmazó, tiszta vizes oldatra jellemző közepes ionaktivitási együtthatót a Debye-Hückel illetve annak kiterjesztett egyenlete alapján is! Hasonlítsa össze a két értéket!

2./ Idegen elektrolitot is tartalmazó, SrCrO₄-ra nézve telített vizes oldatok koncentrációinak meghatározása

a./ A fokozatosan növekvő koncentrációk irányába haladva szűrje le az idegen elektrolitokat (KNO₃) is tartalmazó szuszpenziókat (a szűrleteket száraz edénybe folyassa, és az egyes szűrletek között vízzel ne öblögesse a szűrőt).

b./ Csökkentse a szűrletek koncentrációját tizedére, és mérje meg a hígított oldatok fényelnyelését az 1.d/ pontban alkalmazott hullámhosszon.

c./ A stroncium-kromát abszorpciós együtthatója segítségével számolja ki a SrCrO₄ oldhatóságát a többi oldatban is.

3./ A Debye-Hückel egyenlet érvényességének vizsgálata

- a./ Számolja ki az összes telített oldatban az ionerősséget.
- b./ Mérési adatait felhasználva készítse el a (306-8) egyenletnek megfelelő grafikont.
- c./ Szerkessze meg azt az egyenest, amelyet akkor kapna, ha érvényesülne a Debye-Hückel egyenlet. Elemezze a mérési pontjai és az egyenes viszonyát, és magyarázza el az eltérés okát.

II./ Kalcium-szulfát

Szükséges anyagok:

CaSO₄ -ra nézve telített vizes oldat

CaSO₄ -ra nézve telített vizes oldatok, melyek KNO₃-ot is tartalmaznak

0,010 mol·dm⁻³ Komplexon III (EDTA) mérőoldat automata bürettában

1,0 mol·dm⁻³ NaOH oldat

murexid indikátor (nátrium-kloriddal 50:1 arányban kevert)

Mérési feladatok és értékelésük:

A gyakorlatra előkészített, telített CaSO₄ oldatokat szűrje le üvegszűrőn úgy, hogy a szűrletet száraz edénybe fogja fel. A leszűrt oldatokból 5,0 cm³-t pipetázzon a titráló lombikba és adjon hozzá 0,5 cm³ 1,0 mol·dm⁻³ nátrium-hidroxid oldatot, kevés desztillált vizet és annyi murexid indikátort, hogy a szín határozottan látszódjon. A mintát Komplexon III mérőoldattal titrálja meg lazacvörös színből kékesibolyáig való teljes átcsapásig. A lazacvörös színt a murexid és a kalciumionok komplexe adja, és a mérőoldat (mely stabilis kelátot képez a Ca²⁺-val) ebből a komplexből szorítja ki a fémionokat. Ennek következtében a titrálás végpontjában a szabad murexid indikátor színe válik láthatóvá.

A NaOH-oldat hozzáadása után a titrálást azonnal el kell végezni, mivel a levegőből származó CO₂ hatására CaCO₃ válhat ki és így a titrálással meghatározott Ca²⁺ koncentráció a tényleges oldhatóságnál kisebb lesz. Legalább két párhuzamos titrálás kell minden minta esetén, és ha ezek között jelentős eltérés van, akkor harmadik titrálásra is szükség lesz. Az átlagolt fogyásokból számolja ki a CaSO₄ oldhatóságait. Az I/3. pontban ismertetett módon vizsgálja meg a Debye-Hückel egyenlet érvényességét.

307. Promotor- és inhibitor-hatás tanulmányozása a H₂O₂ katalitikus bomlásában

Feladat: Réz(II)-ion, különböző anionok valamint a pH hatásának vizsgálata a H₂O₂ vasionok által katalizált bomlásában. H₂O₂-oldat koncentrációjának meghatározása permanganometriás módszerrel.

Irodalom:

Dr. Póta György: Fizikai kémia gyógyszerészhallgatók számára, Kossuth Egyetemi Kiadó, 11.1-6. fejezet

Dr. Csongor Józsefné, Dr. Horváthné Dr. Csajbók Éva, Dr. Kathó Ágnes:

Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlat I. (Bevezetés a fizikai kémiai mérésekbe), 115. gyakorlat

Elméleti alapok

A bevezető fizikai kémiai gyakorlatok egyikének célja, hogy megmutassa a Fe³⁺-ion mint katalizátor koncentrációjának hatását a hidrogén-peroxid bomlási sebességére.

A vasionok vizes oldatban –a körülményektől függően- különböző komplexek formájában (akva-, hidroxo- és anionkomplexek) lehetnek jelen. Ebben a feladatban kinetikai mérésekkel választ keresünk arra a kérdésre, hogy mely ligandumok vaskomplexei-hatásosak, és melyek kevésbé aktívak a H₂O₂ katalitikus bomlásában. Kihasználjuk, hogy az akva- és hidroxokomplexek koncentrációjának arányát a reakcióelegy hidrogénion-koncentrációjának változtatásával lehet szabályozni, míg az anionkomplexek képződését a megfelelő anion hozzáadásával lehet elérni.

A vas(III)-katalizátor működésének megértéséhez érdemes rámutatni, hogy a



folyamathoz rendelt, Fe³⁺/Fe²⁺ standard-redoxipotenciálok (E^0) az alkalmazott sav minőségétől függenek:

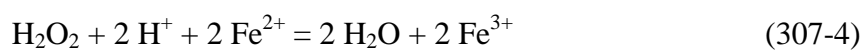
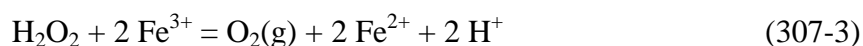
	E^0 (Fe ³⁺ /Fe ²⁺) (V)
1,0 mol·dm ⁻³ HCl-ban	0,770
1,0 mol·dm ⁻³ HNO ₃ -ban	0,747
0,5 mol·dm ⁻³ H ₂ SO ₄ -ban	0,679
1,0 mol·dm ⁻³ H ₃ PO ₄ -ban	0,438

Az egymástól eltérő redoxi potenciál értékek a felsorolt savak anionjai és a vas közötti eltérő mértékű komplexképződéssel értelmezhetők. Meg kell jegyezni, hogy a perklorátion és a nitrátion nem hajlamos komplexképzésre, tehát perklorosav, vagy salétromsav jelenlétében szinte kizárólag $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{OH})_x]^{(3-x)+}$ összetételű akva-hidroxo komplexek jelenlétével kell számolni. Minél nagyobb a H^+ koncentráció, annál inkább a hexaakva ($x = 0$) komplex kerül túlsúlyba az oldatban. Klorid-, szulfát- és különösen foszfátionok jelenlétében a megfelelő anionkomplex is keletkezik.

Másrészt ismert, hogy a H_2O_2 redoxipotenciálja a következőképpen függ a pH-tól:

$$E_0^{\text{peroxid}} = 0,84 - 0,0509\text{pH} \text{ (V)} \quad (307-2)$$

Savas oldatban (pH ~1-2) tehát a vas(III)/(II) redoxipotenciálja és a hidrogén-peroxid redoxipotenciálja olyan közel esik egymáshoz (kivéve a foszforsav esetét), hogy az aktuális koncentrációk viszonyától függően a vas(III) redukciója, valamint a vas(II) oxidációja felváltva végbemehet a rendszerben, ami lehetővé teszi a katalízist:



A (307-3) és (307-4) egyenlet összevonásával kapjuk a nettó reakcióegyenletet, ami a katalitikus bomlás sztöchiometriáját adja:



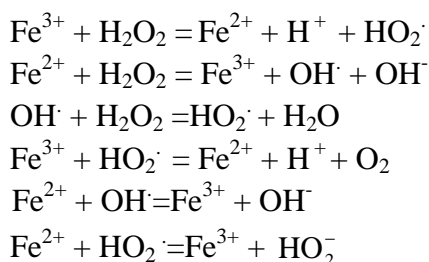
Természetesen a sztöchiometriai egyenlet nem ad semmilyen tájékoztatást a katalitikus rendszer kinetikájára vonatkozóan, de a 115. gyakorlat már rámutatott, hogy a bomlás sebessége (v) egy elsőrendű sebességi egyenlettel jól közelíthető (a 115. gyakorlat jelöléseit alkalmazzuk a 307-6 egyenletben):

$$v = - \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k' [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (307-6)$$

A k' látszólagos elsőrendű sebességi együttható értéke függ a katalizátor koncentrációján kívül annak oldatbeli állapotától, sőt a hidrogénion-koncentrációtól és egyéb kísérleti paraméterektől is.

A H₂O₂ vas(III) katalizálta bomlásának mechanizmusára vonatkozóan két egymástól teljesen különböző javaslatot közöltek a szakirodalomban. Az első szerint gyökös lépésekben valósul meg a bomlás. Ez a nevezetes Haber-Weiss mechanizmus, amelyet Barb és munkatársai módosítottak (Az egyenletekben nem tüntettük fel, de természetesen a vasionok minden esetben akva-, hidroxo-, esetleg anionkomplex formájában vannak jelen a reakcióközegben):

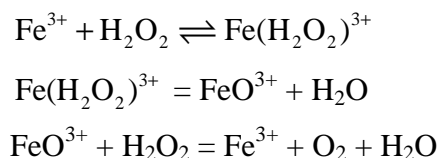
Mechanizmus I.



Az élőlények szervezetben is termelődik H₂O₂ mind a normál fiziológiás, mind a patológiás folyamatokban. Az oxidatív stressz is nagy H₂O₂ termelő. A hidrogén-peroxidot a szervezetben a peroxidáz enzimek (pl. kataláz, glutation-peroxidáz, stb.) bontják el. Továbbá sejtben is lejátszódik a jelen kísérletben vizsgált vas által katalizált, Haber-Weiss mechanizmussal (is) jellemezhető H₂O₂ bontás, amiben a réznek stimuláló hatása van. A reakcióban oxigéntartalmú gyökök (reaktív oxigén speciestek, ROS-ok) keletkeznek, melyek közül a hidroxil gyök a legagresszívebb.

A másik mechanizmusjavaslat szerint a vasionok és a H₂O₂ között peroxokomplex keletkezik és ez a reakció köztiterméke:

Mechanizmus II.



Mindkét mechanizmus mellett szólnak érvek, és még mindig nincs meggyőzően tisztázva, hogy melyik a domináns. A saját eredményei alapján próbáljon állást foglalni a mechanizmus kérdésében. Gondolja meg, hogy melyik mechanizmus alapján várható nagyobb kinetikai hatás a komplexképződéstől.

Meg kell jegyezni, hogy bár a komplexképződés igen sok esetben csökkenti egy fémion katalitikus aktivitását (ezzel a maszkírozásnak is nevezett folyamattal, már a 219. sz. gyakorlat során találkoztak), de ellenkezőjére is van példa: a vas(III)-EDTA komplex pl. nagyságrendekkel gyorsabban bontja a H_2O_2 -ot, mint a $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

A vas(III)-ionok helyett réz(II)-ionokat alkalmazva, a bomlás sebessége nem növekszik az alapreakcióhoz képest. A Cu^{2+} jelen- és távollétében lejátszódó, Fe^{3+} -ion katalizálta H_2O_2 bontás kinetikája között azonban jelentős eltérés észlelhető.

Otthon előre elvégzendő feladatok:

- Foglalja össze pár mondatban a H_2O_2 permanganometriás meghatározásának lényegét.
- A gyakorlatot megelőző héten kérdezze meg a gyakorlatvezetőjét, hogy az alábbi kísérletsorozatok közül melyiket kell elvégeznie. Számítsa ki, hogy ebben a mérésorozatban milyen koncentrációjú oldatokat, milyen arányban kell összemérnie, hogy az így kapott elegy megfeleljen a kijelölt koncentrációtartománynak. Tervezze meg azt is, hogy egy-egy oldatból mennyit fog felhasználni, és a szükséges űrmértékű (25; 50 cm^3 stb.) mérőlombikba mennyit kell az adott vegyszerből bemérnie.

I. kísérletsorozat: rögzített katalizátor- és hidrogénion-koncentráció mellett változtassa a kloridion-koncentrációt 0-0,5 mol dm^{-3} tartományban 1,0 mol dm^{-3} NaCl-oldat felhasználásával. (Az ionerősség állandó értéken tartásától eltekintünk, mert ez csekély mértékben befolyásolja a bomlás sebességét). Három különböző NaCl-koncentrációt kell választani, és a mérést só nélkül is el kell végeznie. Ezt az utóbbi reakciót ismétlje meg oly módon is, hogy a kiadott $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -oldatból adjon a rendszerhez egy cseppet.

II. kísérletsorozat: tartsa állandó értéken a katalizátor koncentrációját, és változtassa a hidrogénion-koncentrációt 0,01-0,2 mol dm^{-3} között. A $c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ HNO_3 -koncentráció mellé még további hármat kell választania. A savra nézve leghígabb oldatban végzett reakciót ismétlje meg oly módon is, hogy az elegybe egy csepp $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -oldatot is juttat.

III. kísérletsorozat: állandó katalizátor- és hidrogénion-koncentráció mellett 1,0 mol dm^{-3} Na_2SO_4 -oldat felhasználásával változtassa a szulfátion- koncentrációt 0,0-0,5 mol dm^{-3} között (3-4 kísérlet). Három különböző Na_2SO_4 -koncentrációt kell választani, és a mérést só

távollétében is el kell végeznie. Ezt az utóbbi reakciót ismétlje meg oly módon is, hogy a kiadott $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -oldatból adjon a rendszerhez egy cseppet.

IV. kísérletsorozat: állandó katalizátor- és hidrogénion-koncentráció ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$!) mellett változtassa a nátrium-foszfát koncentrációt úgy, hogy a PO_4^{3-} koncentráció pedig $0,0-0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ legyen (3-4 mérés). Három különböző Na_3PO_4 -koncentrációt kell választani, és a mérést só távollétében is el kell végeznie. Ezt az utóbbi reakciót ismétlje meg oly módon is, hogy a kiadott $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -oldatból adjon a rendszerhez egy cseppet.

A számításokhoz vegye figyelembe, hogy

a./ egy-egy méréshez $10,0-10,0 \text{ cm}^3$ katalizátort tartalmazó oldatot kell használnia, melyekben a $[\text{Fe}^{3+}]$ állandó és értéke $0,05-0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ intervallumba esik.

b./ a katalizátort $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ feloldásával kell készítenie (a hidrolízist megakadályozására a **$0,4 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3$** –ből kell annyit használni, hogy az oldatok savra nézve mindig legalább $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ töménységűek legyenek).

A gyakorlat leírása

Szükséges anyagok:

Na_3PO_4	H_2O_2 -oldat
EDTA-oldat	$0,4 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3$
$0,02 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KMnO}_4$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -oldat
20 %-os kénsav	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
MnSO_4	NaCl
Na_2SO_4	

Mérési feladatok:

A gázvolumetriás mérések kivitelezése megegyezik a 115 sz. gyakorlatéval, így annak ismétlésétől eltekintünk.

1./ Az elvégzendő kísérletsorozat előzetesen megtervezett katalizátor oldatai közül válassza azt, amely nemcsak Fe^{3+} -, de Cu^{2+} -iont is tartalmaz. Ennek 10 cm^3 -ét mérje be a gázvoluméter reakcióedényébe, a fecskendőbe pedig szívjon fel $2 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ oldatot. A gázvoluméter tömítettségének ellenőrzését követően juttassa be a H_2O_2 oldatot a reakciótérbe, és kezdje el a térfogat és az idő mérését. A gáztérfogatokat az első 6 perben percenként olvassa le, majd pedig 4-6 percenként jegyezze fel az adatokat mindaddig, amíg a gázfejlődés meg nem szűnik (tekintse ezt az állandósult értéket annak a V^* térfogatnak, amit a 115. gyakorlatban grafikus módszerrel határozott meg).

2./ A további négy reakciót csak kb. 30 %-os konverzióig kövesse olyan gyakori leolvasással, hogy egy-egy kísérletben 5-6 mérési pont legyen.

3./ Titráljon meg $1,0 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ -oldatot permanganometriás módszerrel.

A mérési adatok feldolgozása

A mérési adatokat a 115 sz. gyakorlatnál irtmertetett módon kell értékelni

1./ A permanganometriás titrálás eredményeit felhasználva állapítsa meg, hogy a gázvolumetriás méréshez használt $2,0 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ -oldatból milyen térfogatú O_2 képződik a mérés körülményei között (ne felejtse el figyelembe venni a számításnál a zárófolyadék parciális nyomását).

2./ Állapítsa meg a gázvolumetriás mérésből, hogy a H_2O_2 teljes elbomlását milyen térfogatú O_2 -fejlődés kíséri ($V_{\text{vég}}$). Eredményét vesse össze a titrálásból adódóval, és értelmezze az esetleges eltérést.

3./ Ugyanezen mérés első hat mérési adatából számolja ki az adott időkbén fejlődött O_2 térfogatát (V_t). Számítsa ki a $\ln(V_{\text{vég}} - V_t)$ értékeket, és ábrázolja azokat az idő függvényében. Számolja ki az egyenes iránytangensét és abból a látszólagos sebességi együttható (k'_{Cu})!

4./ A 30 %-os konverzióig követett reakciók esetén hasonló módon állapítsa meg a látszólagos sebességi állandókat (k'). Ennek a négy mérésnek az adatait ugyanazon a mm-papíron ábrázolja, de gondoskodjon az egyeneseket meghatározó pontok elkülönítéséről (használgjon eltérő színt és/vagy eltérő szimbólumot).

5./ Ábrázolja a látszólagos sebességi állandókat a független változó koncentrációjának függvényében, és elemezze a kapott ábrát.

6./ A saját eredményei alapján próbálgjon állást foglalni a mechanizmus kérdésében. Gondolja meg, hogy melyik mechanizmus alapján várható, hogy a komplexképződés jelentősebb befolyást gyakorol a reakciósebességre.

7./ Hasonlítsa össze az azonos körülmények között (az egy csepp okozta térfogatkülönbségtől tekintsen el), Cu^{2+} jelen- és távollétében végzett reakciókban kapott sebességi együtthatókat, és értelmezze a tapasztaltakat.

308. A hőmérséklet és az ionerősség hatásának tanulmányozása a jodid-perszulfát reakcióban

Feladat: A jodid-perszulfát reakció vizsgálata különböző hőmérsékleteken és eltérő ionerősségű oldatokban a "clock--reaction" elv alkalmazásával. A reakció aktiválási paramétereinek valamint az átmeneti komplex kialakításában résztvevő ionok minőségének meghatározása.

Irodalom:

Dr. Póta György: Fizikai kémia gyógyszerészhallgatók számára, Kossuth Egyetemi Kiadó, 11.2. és 11.8. fejezet

P. W. Atkins: Fizikai Kémia III., Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1998, 28.6. fejezet

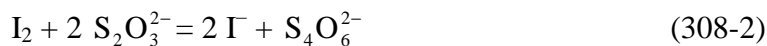
Dr. Ósz Katalin, Dr. Bényei Attila: Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlat II., Kossuth Egyetemi Kiadó, 218-219. gyakorlat

Elméleti alapok

A jodidion oxidációja peroxidiszulfáttal (perszulfáttal)



szobahőmérsékleten mérsékelt sebességgel megy végbe. A reakció kényelmesen követhető az un. Landolt-módszerrel is. A tioszulfát-ion ugyanis nagyon gyorsan redukálja a keletkező jódot:



és a mérés ideje (néhány perc) alatt nem lép reakcióba a peroxidiszulfáttal. A reakció sebességi együtthatója (k) a következő egyenlettel

$$k = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0[\text{I}^-]_0 \Delta t} \quad (308-3)$$

adható meg, amely összefüggésben a reaktánsok kezdeti koncentrációi mellett szerepel az a tioszulfát-koncentráció is, amelynek elfogyásához szükséges időt mérjük (Δt).

A "clock reaction" elv segítségével úgy is vizsgálhatjuk a hőmérsékletnek a reakcióra gyakorolt hatását, hogy magát a sebességi együttható értékét nem számoljuk ki. A (308-3) egyenletből látható, hogy a Δc koncentrációváltozás eléréséhez szükséges Δt idő fordítva arányos a sebességi együtthatóval:

$$k = \frac{\text{konst}^x}{\Delta t} \quad (308-4)$$

Ennek alapján az Arrhenius-féle egyenlet (A = akciós konstans, E_a = aktiválási energia):

$$k = \frac{\text{konst}^x}{\Delta t} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (308-5)$$

és ennek logaritmálásával:

$$\ln k = \ln(\text{konst}^x) - \ln \Delta t = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (308-6)$$

Illetve összevonásokkal kapjuk a (308-7) egyenletet:

$$\ln \Delta t = \frac{E_a}{RT} + \text{konst}^{xx} \quad (308-7)$$

A különböző hőmérsékleteken (T) mért Δt értékek ilyen értelmű ábrázolásából a reakció E_a aktiválási energiáját meg tudjuk határozni. Az Arrhenius-egyenlet akciós konstansát (A) úgy kaphatjuk meg, hogy az $\ln k - \frac{1}{T}$ függvényt formálisan $\frac{1}{T} = 0$ értékre extrapoláljuk. Az így nyert tengelymetszet az átmeneti komplex elmélete alapján összefüggésben van az aktiválási entrópiával (ΔS^\ddagger):

$$A = \frac{k'T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \quad (308-8)$$

ahol $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s a Planck-, $k' = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹ pedig a Boltzmann-állandó.

Az ionok között lejátszódó reakciók kinetikájára nagyon gyakran az oldathoz adagolt elektrolitok is hatással vannak. Az ionerősség hatását (sóhatás) az aktivált komplex elmélete alapján tárgyalhatjuk. Eszerint

$$\lg k = \lg k_0 + \lg \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma_X^x} \quad (308-9)$$

(az egyenletben az A és B kiindulási anyagok γ_A és γ_B értékei mellett az átmeneti komplex aktivitási koefficiense van feltüntetve, a k_0 pedig az $I = 0$ ionerősségre extrapolált sebességi állandó).

A Debye-Hückel határtörvény szerint a γ_i aktivitási koefficiens logaritmus arányos az ionok töltéseinek (z) négyzetével és az ionerősség négyzetgyökével (az egyenletben szereplő, dimenzió mentes konstans vizes oldatokra $T = 25$ °C-on: $A=0,509$).

Az ionerősség (I) Lewis szerint a következőképpen számolható:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (308-10)$$

Az összegzést az oldatban jelenlévő összes ionféleségre el kell végezni (tehát a reakcióban résztvevő és részt nem vevő, semleges elektrolit ionjaira is). A (308-9) és a (308-10) egyenletek valamint a Debye-Hückel határtörvény figyelembevételével vizes oldatokban $T = 25$ °C-on a (308-11) összefüggés érvényes:

$$\lg k = \lg k_0 + 1,02 z_A z_B \sqrt{I} \quad (308-11)$$

A különböző ionerősségek mellett meghatározott sebességi állandók grafikus értékelésével az aktivált komplex kialakításában résztvevő ionok töltéseinek szorzata adható meg. Az általunk használt rendszerekben azonban az ionerősség nagyobb a Debye-Hückel-féle határértéknél, és ezért a nem pontszerű ionokra érvényes egyenletet kell használni:

$$\lg \gamma_i = -\frac{0,509 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} \quad (308-12)$$

ahol B értéke vizes oldatokban $T = 25$ °C-on: $3,286 \cdot 10^7 \text{ mol}^{-0,5} \text{ dm}^{1,5} \text{ cm}^{-1}$, a másik konstans pedig az ún. közepes ionátmérő ($a = 5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, azaz az a legkisebb távolság, amelyre két gömbszimmetrikus ion megközelíti egymást).

A (308-12) összefüggés felhasználásával nagyobb ionerősségeknél:

$$\lg k = \lg k_0 + \frac{1,02 z_A z_B \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} \quad (308-13)$$

A sóhatásból adódó következtetések (valamint a 219. gyakorlat eredményeként kapott tapasztalati sebességi egyenlet) alapján tegyen javaslatot a reakció mechanizmusára.

Otthon előre elvégzendő feladatok:

- Tervezze meg, hogy milyen táblázatban célszerű a mérési adatait illetve azok származtatott mennyiségeit összefoglalni
- A (308-2) táblázatban szereplő C/1 – C/6 oldatokban számolja ki az ionerősségeket.

A gyakorlat leírása

Szükséges vegyszerek:

0,2 mol dm ⁻³ KI	0,1 mol dm ⁻³ K ₂ S ₂ O ₈
0,005 mol dm ⁻³ Na ₂ S ₂ O ₃ .	0,1 mol dm ⁻³ K ₂ SO ₄
2 % keményítő-oldat	Komplexon
0,01 mol dm ⁻³ CuSO ₄	

Mérési feladatok és értékelésük

1./ Aktiválási paraméterek meghatározása

a./ Az A/1 és B/1 reakcióelegyeket úgy állítsa össze, hogy a K₂S₂O₈ kivételével valamennyi komponenst mérje be egy-egy edénybe (a Komplexonból elegendő egyszer lemérni 0,1 g-t, és kb. ugyanennyi szilárd anyagot kell juttatni az A/1 sorozat többi oldatához is. Szerepe ui. csak annyi, hogy a vegyszerekben szennyezőként előforduló átmeneti fémionokat komplexbe vigye: elegendő azt biztosítani, hogy a szennyezőhöz képest jelentős feleslegben legyen).

308-1. táblázat: A reakcióelegyek összeállítása az aktiválási paraméterek meghatározásához

Sorszám	víz [cm ³]	keményítő [csepp]	Na ₂ S ₂ O ₃ [cm ³]	CuSO ₄ [cm ³]	KI [cm ³]	Komplexon [g]	K ₂ S ₂ O ₈ [cm ³]
A/1	10	5	10	-	12,5	0,1	12,5
B/1	9,6	5	10	0,4	12,5	-	12,5

Ezeket az oldatokat valamint a perszulfát tartalmúakat külön-külön termosztálja 6-8 percen át. A reaktánsok gyors összeöntését és alapos összerázását követően (a reakciókat a termosztátban hagyja végbemenni) kezdje meg az időmérést másodperc pontossággal.

b./ Mind az A/1, mind a B/1 összetételű reakcióelegy esetén négy különböző hőmérsékleten (25-50 °C tartományban) mérje meg a Landolt-időt.

c./ A Landolt időkből -a megfelelő grafikus ábrák elkészítését követően- számítsa ki mind az A/1, mind a B/1 összetételű reakciók aktiválási energiáját, aktiválási entalpiáját és aktiválási entrópiáját (az utóbbit a legkisebb hőmérsékleten). Hasonlítsa össze, és értelmezze a kapott adatokat.

2./ A sebességi együtthatók függése az ionerősségtől

a./ A $K_2S_2O_8$ -oldat kivételével mérje össze a 308-2. táblázat szerinti C/1 – C/6 oldatokat (felhasználhatja azt az időt, amely szükséges az előző feladat által megkívánt hőmérséklet eléréséhez).

308-2. táblázat A reakcióelegyek összeállítása az ionerősség hatásának vizsgálatához

Sorszám	víz [cm ³]	keményítő [csepp]	Na ₂ S ₂ O ₃ [cm ³]	KI [cm ³]	Komplexon [g]	K ₂ S ₂ O ₈ [cm ³]	K ₂ SO ₄ [cm ³]
C/1	22,50	5	10,00	6,25	0,1	6,25	0,00
C/2	20,50	5	10,00	6,25	0,1	6,25	2,00
C/3	18,50	5	10,00	6,25	0,1	6,25	4,00
C/4	16,50	5	10,00	6,25	0,1	6,25	6,00
C/5	14,50	5	10,00	6,25	0,1	6,25	8,00
C/6	12,50	5	10,00	6,25	0,1	6,25	10,00

b./ A reakciókat szobahőmérsékleten végezze (A jegyzőkönyvben tüntesse fel, hogy milyen hőmérsékleten folytak a vizsgálatok. Azzal a feltételezéssel mellőzhető a termosztálás, hogy a mérések időtartama alatt gyakorlatilag nincs hőmérséklet-ingadozás). A $K_2S_2O_8$ hozzáöntését követően alaposan keverje össze az elegyeket.

c./ Mérje meg a Landolt időket, és számolja ki a sebességi együtthatókat.

d./ A (308-13) egyenlet alapján grafikus módszerrel határozza meg a k_0 és a Z_{AZB} szorzat értékét. Értelmezze a kapott eredményeket.

309. Fémkomplexek ultraibolya és látható spektroszkópiai vizsgálata

Feladat: *Nikkel(II)-komplexek spektrumának felvétele, és a sávhelyzetekből spektrális és ligandumtér-paraméterek számítása. Orgel-diagram szerkesztése és a vizsgált ligandumok spektrokémiai és nefelauxetikus sorának megállapítása. Mn(II)-só spektrumának felvétele és analízise.*

Irodalom:

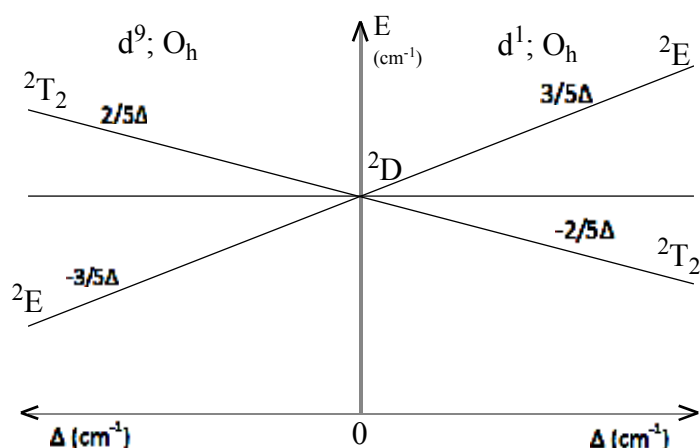
Dr. Póta György.: Fizikai kémia – III/1. Az atomok és molekulák elektronszerkezete, Kossuth Egyetemi Kiadó, 2004

A. Vincent: Molekuláris szimmetria és csoportelmélet, Tankönyvkiadó, 1987.

N. N. Greenwood, A. Earnshaw: Az elemek kémiája, Nemzeti Tankönyvkiadó, 1999.,
27.fejezet

Elméleti alapok

Ha egy komplex vegyületben a ligandumok által létrehozott térerősség szimmetriája a gömbszimmetrikustól eltérő, a központi ion d pályáinak degeneráltsága a pályák különböző szimmetriája miatt megszűnik.

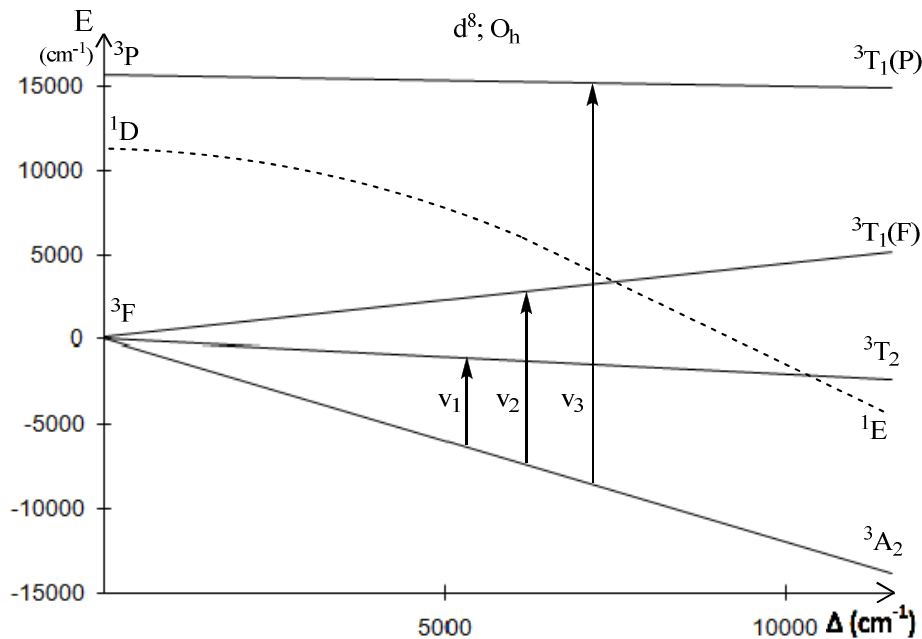


309-1. ábra A 2D alapterm felhasadása O_h szimmetriájú erőterben d^1 és d^9 elektronkonfiguráció esetén

Ezt az egyes d-elektron konfigurációknak megfelelő termek felhasadásával szemléltethetjük. A d^1 konfiguráció esetében pl. a 2D alapterm oktaéderes (O_h szimmetriájú)

erőtérben a 2T_2 és 2E állapotokra hasad fel (309-1. ábra). Az ún. lyuk-formalizmus segítségével a d^9 konfiguráció felhasadására hasonló eredményhez jutunk.

Többelelektronos rendszerek esetében a helyzet sokkal bonyolultabb, mert az elektronok kölcsönhatása egy sor termet hoz létre s ezeket a ligandumtér eltérő módon befolyásolja. A d^2 konfigurációban pl. a 3F , 1D , 3P , 1G és 1S állapotok lépnek fel, melyek oktaédes ligandumtérben a 309-2. ábrán bemutatott módon hasadnak fel.



309-2. ábra Oktaédes nikkell(II)komplexek Orgel-diagramja

A közeli infravörös, a látható és a közeli ultraibolya tartományban bekövetkező d-d átmenetek szigorúan véve tiltottak (Laporte-szabály), de a ligandumok hatására felhasadt d pályák között már lehetségessé válnak. Intenzitásuk azonban viszonylag csekély (a moláris abszorbancia értéke általában kisebb, mint $100 \text{ dm}^3/\text{mol cm}$). Növeli a d-d átmenetek intenzitását, hogy a fémion d pályái és a ligandum p pályái még erősen ionos ligandumok (pl. F⁻) esetén is némileg keverednek, így a d-d átmeneteknek bizonyos mértékig d-p átmenet jellegük van. Ugyancsak növeli a d-d átmenetek intenzitását, ha a komplexek szimmetriájában valamilyen torzulás következik be (Jahn-Teller hatás).

A legkisebb energiájú átmenet energiáját – a 309-1. ábrán $(d^1) {}^2E \leftarrow {}^2T_2$, a 309-2. ábrán $(d^8) {}^3T_2 \leftarrow {}^3A_2$ átmenet energiáját - ligandumtér-erősségnek, ligandumtér felhasadási energiának nevezzük. A tisztán elektrosztatikus kölcsönhatásokat figyelembevevő modellben pedig kristálytér-erősség vagy kristálytér felhasadási energia a neve. Jele Δ , de gyakran találkozhatunk Dq jelöléssel is; $\Delta = 10Dq$ (D és q két külön mennyiség). A

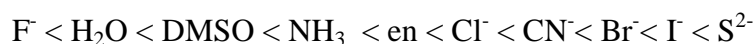
ligandumokat növekvő Δ szerint rendezve az ún. spektrokémiai sort kapjuk. Néhány ligandumra ez a következő:

$\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{DMSO} < \text{DMF} < \text{H}_2\text{O} < \text{gli} < \text{EDTA}^{4-} < \text{C}_5\text{H}_9\text{N} < \text{NH}_3 < \text{en} < \text{dta} < \text{teta} \ll \text{CN}^-$

(DMSO: dimetil-szulfoxid, DMF: dimetil-formamid, gli: glicin, EDTA: etilén-diamin-tetraecetsav, en: etilén-diamin, dta: dietilén-triamin, teta: trietilén-tetramin).

Az elektron-elektron taszítás mértékét az ion egyes energiaszintjeinek (termjeinek) távolsága fejezi ki. A taszítást kvantitatívan a legkisebb energiájú term és az alapterm energiakülönbségével jellemezhetjük: ez az ún. Racah-paraméter (B). Az erőtermentes, szabad állapotú ion (gáz halmazállapotú ion) esetében (B_0) d^2 és d^8 konfigurációban ez a ${}^1D \leftarrow {}^3F$ átmenet energiájával azonos (309-2. ábra).

A szabad állapothoz képest jelentősen megváltozhat az elektron-elektron taszítás mértéke a komplexképződés okozta termfelhasadás révén. Az így kialakuló B energiakülönbség értéke a ligandumok természetétől (Δ érték, töltés, polarizálhatóság) ill. a kialakuló koordinatív kötések ionos jellegétől függ. A $B/B_0 = \beta$ hányados kvantitatívan jellemzi a kötés ionos jellegét. A ligandumokat $1-\beta$ növekvő értékei szerint rendezve az ún. nefelauxetikus sorhoz jutunk. Néhány ligandumra ez a következő:



Megjegyzendő, hogy a nefelauxetikus sor nagyjából a ligandumok polarizálhatósági sorával egyezik meg.

Kvantumkémiai számításokkal az egyes termek energiái, s így az átmeneteknek megfelelő energiakülönbségek Δ és B függvényeként megadhatók. Oktaéderes szimmetriájú ligandumtérben, d^8 konfiguráció esetén a következő összefüggésekhez jutunk. Az alapterm energiája:

$$E({}^3A_2) = -\frac{6}{5}\Delta \quad (309-1)$$

Az egyes átmenetek energiái:

$$v_1 = \Delta = 10Dq$$

$$v_2 = 7,5B + 15Dq - \frac{1}{2}(225B^2 + 10Dq^2 - 180DqB)^{\frac{1}{2}}$$

$$v_3 = 7,5B + 15Dq + \frac{1}{2}(225B^2 + 10Dq^2 - 180DqB)^{\frac{1}{2}}$$

Ezek az összefüggések Δ ill. Dq bármely értékére igazak. Az egyenletrendszer gyors megoldásához használhatjuk pl. a 309-1. táblázat adatait. Az ún. "gyenge ligandumterű közelítés" határesetben $v_2 = 18Dq$, azaz $v_2/v_1 = 1.80$. Bár ez a közelítés csak ritkán alkalmazható, mert a tapasztalat szerint a v_2/v_1 hányados 1,6-1,7 köré esik a legtöbb d^8 konfigurációjú, oktaéderes fémkomplex esetében.

309-1. táblázat Adatok oktaéderes d^8 konfigurációjú komplexek ligandumtér-paramétereinek számításához

Dq/B	v_2/B	v_2/v_1	v_3/v_1	v_3/v_2
0.40	20.00	1.750	5.000	2.857
0.45	20.66	1.743	4.591	2.634
0.50	21.32	1.735	4.265	2.458
0.55	22.00	1.727	4.000	2.316
0.60	22.69	1.719	3.781	2.199
0.65	23.38	1.711	3.597	2.102
0.70	24.08	1.703	3.440	2.021
0.75	24.80	1.694	3.306	1.952
0.80	25.52	1.685	3.190	1.893
0.85	26.26	1.676	3.089	1.843
0.90	27.00	1.667	3.000	1.800
0.95	27.76	1.657	2.922	1.763
1.00	28.52	1.648	2.852	1.731
1.1	30.08	1.629	2.735	1.679
1.2	31.69	1.610	2.640	1.640
1.3	33.33	1.590	2.563	1.612
1.4	35.00	1.571	2.500	1.591
1.5	36.70	1.553	2.447	1.576
1.6	38.45	1.535	2.403	1.566
1.7	40.21	1.517	2.365	1.559
1.8	42.00	1.500	2.333	1.556
1.9	43.81	1.484	2.306	1.554
2.0	45.64	1.468	2.282	1.554

Az oktaédes d^8 komplexek ultraibolya-látható spektrumában a legtöbbször négy átmenet figyelhető meg, melyek közül az egyik rendszerint vállként jelentkezik valamelyik abszorpciós sávon. Ezt az abszorpciót a ${}^1E \leftarrow {}^3A_2$ átmenethez (309-2. ábra) rendelhetjük, amely ugyan szigorúan véve spin-tiltott, de különösen torzult oktaédes szimmetriájú ligandumtér esetén intenzitása összemérhető a másik három átmenet intenzitásával. Az előzőekben ismertetett egyenletek viszont csak a triplett-triplett átmenetekre érvényesek, ezért a számításokhoz elengedhetetlen, hogy az észlelt abszorpciós sávokat helyesen azonosítsuk.

A 309-1. és a 309-2. ábrán bemutatott diagramokat Orgel-diagramoknak nevezzük. Ezek az ún. gyenge terű vagy nagy spinszámú komplexek spektrumának leírására használhatók, azaz olyan esetekben, amikor a kristálytér-erősség (Δ) kisebb, mint az elektron-elektron taszítás mértéke. Az ún. erős terű vagy kis spinszámú komplexek spektrumait a Tanabe-Sugano diagramok alapján értelmezhetjük, de ezek ismertetése meghaladja a leírás kereteit. Felhívjuk azonban a figyelmet arra, hogy a spektrumok tanulmányozását igen értékesen egészíti ki a komplexek mágneses sajátságainak vizsgálata.

Otthon előre elvégzendő feladatok:

A 309-2 ábra csak a fontosabb termeket mutatja azok közül, melyek az oktaédes erőtér hatására $Ni^{2+}(d^8)$ ion esetén létrejönnek. Az O_h pontcsoport mellékelt karaktertáblája (309-2 táblázat) alapján állapítsa meg a létrejövő termék teljes sorát.

A gyakorlat leírása

Szükséges anyagok:

A vizsgált ligandumokkal (H_2O , NH_3 , SCN^- , etilén-diamin, dietilén-triamin, trietilén-tetramin, etilén-diamin-tetraecetsav, glicin) képzett Ni-komplexek $0,05 - 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ koncentrációjú oldatai

1 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $MnSO_4$ -oldat

Mérési és értékelési feladatok:

- 1./ A gyakorlathoz előkészített Ni(II)-komplexek és/vagy törzsoldataik felhasználásával készítsen pontosan ismert koncentrációjú oldatokat (0,05-0,10 mol·dm⁻³).
- 2./ Vegye fel az oldatok spektrumát kétsugaras spektrofotométeren a 330-1100 nm hullámhossz-tartományban. A számítógépen gyűjtött adatokat az Excel program segítségével dolgozza fel. A spektrális adatokat (λ , ν és ϵ értékek) foglalja táblázatba.
- 3./ Szerkessze meg az oktaédes Ni(II)-komplexek Orgel-diagramját! Vegye figyelembe, hogy a ³F és ³P termék energiakülönbsége 15836 cm⁻¹, a ³F és ¹D terméké pedig 10800 cm⁻¹. A [Ni(H₂O)₆]²⁺ esetében $\Delta=8500$ cm⁻¹ adattal számoljon (az ennek megfelelő abszorpciós maximum >1100 nm hullámhossznál észlelhető, így a használt készülékkel nem lehet kísérletesen meghatározni).
- 4./ Állapítsa meg a vizsgált Ni(II)-komplexek ligandumtér paramétereit (10Dq azaz Δ , továbbá B értékeit) és ezeket foglalja táblázatba. A B értékek meghatározásához használja a 309-1. táblázatot. A számításoknál vegye figyelembe, hogy a gáz halmazállapotú Ni²⁺-ion Racah-paramétere: $B_0 = 1084$ cm⁻¹.
- 5./ Állapítsa meg a vizsgált ligandumok spektrokémiai és nefelaxetikus sorát és hasonlítsa össze az irodalmi adatokkal!
- 6./ Vegye fel MnSO₄ vizes oldatának spektrumát a 330-1100 nm tartományban. Állapítsa meg az egyes átmenetek λ , ν és ϵ értékeit (az adatokat foglalja táblázatba). Hasonlítsa össze a [Mn(H₂O)₆]²⁺ spektrális jellemzőit a vizsgált Ni(II)-komplexek hasonló adataival.
- 7./ A spektrumok értelmezése során hasonlítsa össze a kristálytér- és a ligandumtér-elmélet (ill. az egyszerű MO-leírás) d⁸ elektronkonfigurációra vonatkozó megállapításait a tényleges kísérleti tapasztalatokkal!

309-2. táblázat: Az O_h pontcsoport karaktertáblája

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$ $=(C_4)^2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	lineáris függvények, rotációk	négyzetes függvények	köbös függvények
A_{1g}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-	$x^2+y^2+z^2$	-
A_{2g}	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	-	-	-
E_g	+2	-1	0	0	+2	+2	0	-1	+2	0	-	$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$	-
T_{1g}	+3	0	-1	+1	-1	+3	+1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)	-	-
T_{2g}	+3	0	+1	-1	-1	+3	-1	0	-1	+1	-	(xz, yz, xy)	-
A_{1u}	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-	-	-
A_{2u}	+1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-	-	xyz
E_u	+2	-1	0	0	+2	-2	0	+1	-2	0	-	-	-
T_{1u}	+3	0	-1	+1	-1	-3	-1	0	+1	+1	(x, y, z)	-	(x^3, y^3, z^3) $[x(z^2+y^2), y(z^2+x^2),$ $z(x^2+y^2)]$
T_{2u}	+3	0	+1	-1	-1	-3	+1	0	+1	-1	-	-	$[x(z^2-y^2), y(z^2-x^2), z(x^2-$ $y^2)]$

310. Autokatalitikus reakció kinetikai vizsgálata spektrofotometriás módszerrel

Feladat: Mn^{2+} hatása az oxalát-permanganát reakció indukciós szakaszára, kezdeti valamint maximális sebességére

Irodalom:

Dr. Póta György: Fizikai kémia gyógyszerészhallgatók számára, Kossuth Egyetemi Kiadó, 11.6. fejezet

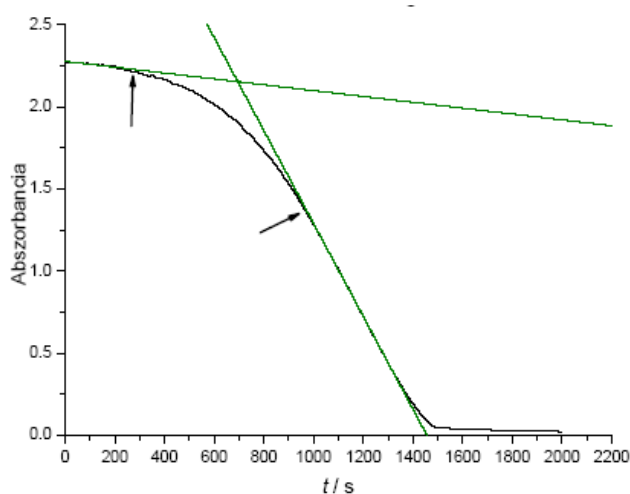
Dr. Csongor Józsefné, Dr. Horváthné Dr. Csajbók Éva, Dr. Kathó Ágnes:

Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlat I. (Bevezetés a fizikai kémiai mérésekbe), 104. gyakorlat

Elméleti alapok

Autokatalízisnek azt a jelenséget nevezzük, amikor a képződő termékek valamelyike gyorsítja azt a reakciót, amiben képződik. Ezen reakciók kezdetben kis, majd egyre nagyobb sebességgel játszódnak le annak következtében, hogy a katalizátorként ható termék koncentrációja a reakció előrehaladtával nő. Majd ismét lassul a folyamat a kiindulási anyag koncentrációjának jelentős csökkenése miatt.

A reakció kezdeti szakaszában a koncentráció időben alig változik. Ezt a kis reakciósebességgel jellemezhető szakaszt szokás indukciós periódusnak nevezni. A reakció előrehaladtával a görbe meredeksége egy meghatározott értékig nő, majd csökken. Ennek megfelelően a kinetikát egy S alakú görbe írja le (310-1. ábra).



310-1. ábra. Az abszorbancia változása egy autokatalitikus folyamatban

A kiindulási anyagra vonatkozó koncentráció-idő görbén az indukciós periódus hossza csökkenthető, ha a reakcióelegyhez már kezdetben adagolunk katalizátorként ható terméket.

Az autokatalitikus reakciók összetett kémiai átalakulások. Gyakran figyelhető meg autokatalízis átmenetifém-ionokat tartalmazó rendszerekben. Katalizátorként a különböző vegyértékű hidratált fémionok, vagy ezeknek valamelyik - a rendszerben jelenlévő, vagy a reakció során keletkező - ionnal, vagy semleges molekulával képzett komplexei szerepelnek.

Autokatalitikus reakciók esetén is igaz:

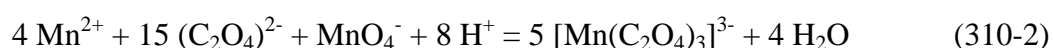
a./ egy összetett kémiai átalakulás bruttó sebességét a leglassúbb részfolyamat (sebesség-meghatározó lépés) sebessége határozza meg

b./ a sebességi egyenlet a reakció bruttó sztöchiometriai egyenlete alapján nem írható fel. A sebességi egyenletben nem szerepel valamennyi reaktáns koncentrációja, illetve előfordulhat olyan anyag koncentrációja, amely nem szerepel a bruttó sztöchiometriai egyenletben. Ebből következően a reakciómechanizmus felderítésének alapfeltétele a kísérleti sebességi egyenlet pontos meghatározása.

A permanganát- és oxalátionok között savas közegben lejátszódó reakció autokatalitikus. Sztöchiometriai egyenlete:



A részletes kinetikai vizsgálatok szerint a fenti összetett kémiai átalakulás két szakaszban játszódik le. Az elsőben a fő reakció a Mn(VII)- és Mn(II)-ionok közötti redoxireakció (szinproporción) megy végbe, amely –többek között- Mn(III)-oxaláto komplexeket eredményez:



A második szakaszban ezen komplexionok elsőrendű folyamatokban Mn(II)-ionokra és olyan termékekre bomlanak, amelyek gyorsan széndioxiddá oxidálódnak.

A KMnO_4 fogyása spektrofotometriás módszerrel követhető: a permanganátion elnyelési maximumán, $\lambda = 530 \text{ nm}$ -en érdemes mérni színváltozást. Katalizátor nélküli valamint Mn(II)-ionokat egyre nagyobb mennyiségben tartalmazó oldatok tanulmányozásával vizsgálható az indukciós szakasz hosszának, illetve a maximális sebességnek a változása.

Otthon előre elvégzendő feladatok:

- Tervezze meg, és írja be a jegyzőkönyvébe a mérési és számítási adatait befogadó táblázatok fejléceit.

A gyakorlat leírása

Szükséges anyagok:

0,001 mol·dm⁻³ KMnO₄-oldat

0,002 mol·dm⁻³ H₂C₂O₄-oldat (a hallgató készíti el a kiadott oldatból)

0,05 mol·dm⁻³ H₂SO₄-oldat

0,001 mol·dm⁻³ MnSO₄-oldat

0,001 mol·dm⁻³ Na₂SO₄-oldat

5 tf%-os H₂SO₄-oldat (mosogatáshoz)

Mérési feladatok:

A Mn-nyomok eltüntetése érdekében ajánlatos a gyakorlatot mosogatással kezdeni. A reakciókhoz használt edényeket valamint az 1.0 cm³ űrtartalmú pipettákat át kell öblíteni a mosogatáshoz kiadott 5 tf%-os H₂SO₄-oldattal. Vizes öblítés után fejjel lefelé fordítva érdemes tartani az edényeket a felhasználásig.

1./ A gyakorlatvezető három különböző MnSO₄ : Na₂SO₄ arányt fog kijelölni a gyakorlat elején (az $x = 0$ és az $x = 1$ cm³ térfogatokkal együtt összesen öt reakciót kell majd elvégezni), és ezek közül a legkisebb Mn²⁺-tartalmút választva mérje össze a következő oldatot:

2,0 cm³ KMnO₄-oldat

(1,0 - x) cm³ Na₂SO₄-oldat

1,0 cm³ H₂SO₄

2./ Egy másik edényben elegyítsen 6.0 cm³ 0,002 mol dm⁻³ oxálsav-oldatot és x cm³ MnSO₄-oldatot.

Állítsa be a fotométert úgy, hogy a két edény tartalmának összeöntését követően azonnal el tudja kezdeni a KMnO₄-oldat színváltozásának mérését (nemcsak a kívánt hullámhosszat kell beállítani, de az oldószerre is „nullázni” kell a készüléket).

3./ Az oxálsavat öntse a savas permanganát-oldathoz! Rázza össze a reakcióelegyet, és az összekeverés pillanatában indítsa el a stoppert. Ezután gyorsan töltse az elegyet a küvettába, majd tegye azt a fotométerbe. Félpercenként jegyezze fel az abszorbancia értékeket mindaddig, amíg az abszorbancia állandósul. Gondosan öblítse ki a küvettát.

4./ További két $0 < x < 1$ valamint $x = 1 \text{ cm}^3 \text{ MnSO}_4$ -oldattal hasonló módon végezze el a reakciókat (a növekvő Mn^{2+} -tartalom irányába haladva). Törekedjen a reaktánsok minél gyorsabb összekeverésére, és az összeöntést követően a lehető leghamarabb kezdje mérni a fényelnyelést félpercenkénti leolvasással. Minden mérést követően gondosan öblítse ki a küvettát.

5./ Reagáltasson oxálsavval a Mn^{2+} -t nem tartalmazó oldatot ($x = 0$) is, majd öntse az elegyet az előzetesen igen gondosan kitisztított küvettába (az előző kísérlet maradványai meghamisítanak az eredményeinket). Tekintve, hogy a katalizátor nélküli folyamat lassabb, félpercnél hosszabb időközönként is elég követni a reakciót, ami lehetőséget ad a szükséges grafikonok részbeni elkészítésére.

A mérési adatok feldolgozása

1./ Mind az öt reakció esetén ábrázolja az abszorbancia értékeket az idő függvényében.

2./ Határozza meg az indukciós szakaszokat, a kezdeti és a maximális sebességeket, és foglalja táblázatba azokat.

Húzzon érintőt az egyes görbék kezdeti, indukciós szakaszához! Ennek az érintőnek a meredekségéből állapítsa meg az abszorbancia idő szerinti változását. A kezdeti sebesség (v_0) kiszámolásához vegye figyelembe, hogy a kiindulási anyag adott hullámhosszra érvényes moláris abszorbancia értéke: $\varepsilon = 2513 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Húzzon érintőt a görbe legmeredekebb szakaszához is, és a meredekségből határozza meg a maximális sebességet (v_{max})! A két érintő metszéspontját az időtengelyre levetítve állapítsa meg az indukciós periódus (t_{ind}) hosszát.

3./ Ábrázolja a t_{ind} értékeket a katalizátor koncentráció függvényében!

4./ A $[\text{Mn}^{2+}] > 0$ oldatokra vonatkozó $1/t_{\text{ind}}$ -et is ábrázolja a katalizátor koncentráció függvényében, és a $[\text{Mn}^{2+}] = 0$ koncentrációra extrapolált értékből kiszámított indukciós időt vesse össze a katalizátor nélküli elegy esetén kapott értékkel.

311. Kétkomponensű elegy gőz-folyadék egyensúlyának vizsgálata

Feladat: *Különböző összetételű kétkomponensű elegyek forráspontjainak meghatározása. Forrás- és harmatpont görbe valamint egyensúlyi diagram alapján a biner elegyre jellemző azeotróp összetétel meghatározása törésmutató mérésével.*

Irodalom:

Dr. Póta György: Fizikai kémia gyógyszerészhallgatók számára, Kossuth Egyetemi Kiadó, 6.9.3. fejezet

Dr. Csongor Józsefné, Dr. Horváthné Dr. Csajbók Éva, Dr. Kathó Ágnes:

Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlat I. (Bevezetés a fizikai kémiai mérésekbe) 111. és 118. gyakorlat

Elméleti alapok

Zárt térben a folyadékelegyek és gőzeik között egyensúly alakul ki. Tekintve, hogy a gőztérben nemcsak egyféle komponens molekulái jelennek meg, a komponensek un. parciális nyomásai (p_i) kisebbek, mint a tiszta komponensek telített gőznyomásai (p_i^*). A Raoult törvény értelmében a parciális nyomás arányos az adott komponens folyadékbéli móltörtjével (x_i)

$$p_i = x_i p_i^* \quad (311-1)$$

A gőztér nyomását (p) a komponensek parciális nyomásainak összege adja meg: pl. kétkomponensű elegy esetén a (311-2) összefüggés érvényes:

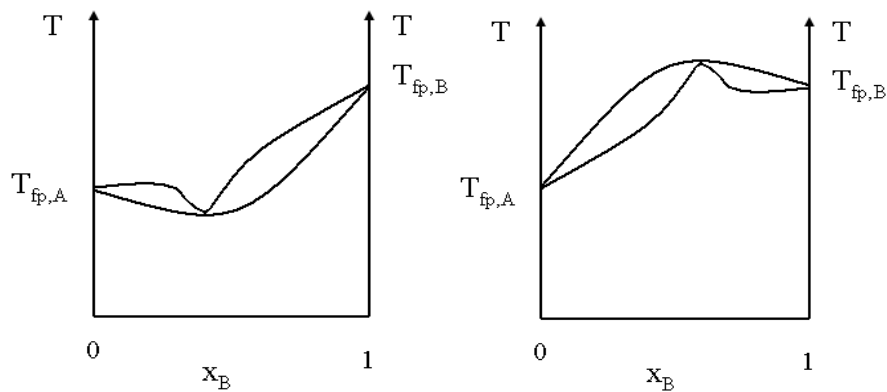
$$p = p_1 + p_2 = x_1 p_1^* + x_2 p_2^* = x_1 p_1^* + (1 - x_1) p_2^* \quad (311-2)$$

A Dalton törvény alapján kiszámolható a komponensek gőztérbeli móltörtje (y_1) is:

$$y_1 = \frac{p_1}{p} = \frac{x_1 p_1^*}{x_1 p_1^* + (1 - x_1) p_2^*} \quad (311-3)$$

A (311-3) egyenletből következően még ideális elegyek esetén sem egyezik meg a folyadékelegyek összetétele a gőztér összetételével. Reális elegyeknél előfordulhat azonban, hogy az $x_1 = y_1$ azonosság fennáll, ekkor azeotróp összetételű elegyről beszélünk. Míg a „Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlat I. (Bevezetés a fizikai kémiai mérésekbe)” c. jegyzet (118-1) ábráján a hőmérséklet-összetétel viszonyt ábrázoló forrás- és harmatpont görbéknek

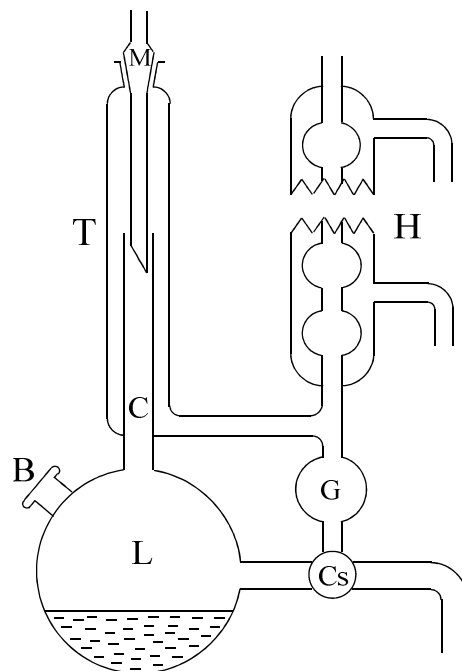
nincsenek szélsőértékei, addig az azeotróp elegyek megfelelő görbéi minimumot vagy maximumot mutatnak (311-1 ábra):



311-1. ábra. Azeotróp elegyek forrás- és harmatpont görbéi

Az azeotróp összetételt a szélsőérték helye alapján vagy az ún. egyensúlyi diagramból (valamely komponens gőztérbeli móltörtjét mutatja ugyanezen komponens folyadékbeli móltörtjének függvényében) lehet meghatározni.

A forráspontok méréséhez a 311-2. ábrán látható Othmer-féle készüléket használjuk.



311-2 ábra Az Othmer készülék vázlata

Az L forraló lombikot villanymelegítővel fűtjük. A gőzök feljutnak a C csövön keresztül a T ún. tubusba (a C,T kettős csőrendszer megátolja, hogy a falon lecsapódó gőzök

közvetlen visszajussanak a forralólombikba). A gőzök hőmérsékletét az M hőmérő mutatja. A H hűtőben lecsapódott kondenzátum a G gyűjtőedénykébe kerül, melyből a CS csap segítségével vagy a forralólombikba vezethető vissza, vagy a csap másik állásában mintaként elvezethető.

A folyadék- és a gőztérből vett minták összetétele a törésmutatójuk alapján, hitelesítő görbe segítségével határozható meg.

Otthon előre elvégzendő feladatok:

- Tervezze meg, hogy milyen táblázatokban célszerű összefoglalnia a mérési adatait illetve azok származtatott mennyiségeit (a jegyzőkönyvben rögzített táblázatokat címmel és sorszámmal is lássa el).
- Előzetesen kérdezze meg a technikust, hogy milyen oldószereket kap a mérésekhez. Számolja ki, hány cm^3 A és B komponenst kell összemérni a hitelesítő görbe öt különböző, a 0-1 tartományban egyenletesen növekvő móltörtű elegyéhez, ha azok térfogata 2,0-2,0 cm^3 .

A gyakorlat leírása

Szükséges anyagok:

Két, egymással korlátlanul elegyedő oldószer (A és B komponens)

Mérési feladatok:

A gyakorlat időigényes, ezért két egymást követő foglalkozásra kell elosztani a feladatokat. Az első héten az 5. pont kivételével kell mind a mérést, mind az értékelést végrehajtani. A második héten az 5-7. pontban részletezett műveleteket és a teljes értékelést kell elvégezni.

1./ Állítsa össze az Othmer-féle készüléket, és tegyen forrkő darabot az L-lombikba. Áramoltasson vizet a H hűtő köpenyében.

2./ Juttasson 50 cm^3 A komponenst az L lombikba a B nyíláson keresztül. A Cs csapot (megzsírozni nem szabad) fordítsa olyan állásba, hogy a kondenzátum a forralólombikba folyjék vissza, és kezdje el a melegítést. A forrás megindulása után várjon 5-10 percet, majd olvassa le a forráspont értékét és a barométerállást is.

- 3./ A forralás megszüntetését követően adjon $0,5 \text{ cm}^3$ B komponenst a B nyíláson keresztül a forralólombikba. A forrás megindulása után várjon 5-10 percet, majd olvassa le a forráspont értékét és a barométerállást. A forralás megszüntetése után vegyen $0,5 \text{ cm}^3 - 0,5 \text{ cm}^3$ mintát a B nyíláson át a folyadékból illetve a Cs csap megfelelő állításával a gőztérből (a mintákat zárt edényekben tárolja).
- 4./ A 3./ pontban részletezett műveleteket végezze el további öt alkalommal. Elsőként 1 cm^3 , ezt követően 2 cm^3 , majd háromszor $10 - 10 \text{ cm}^3$ B komponenst adjon a forralólombikba. A mérések végzetével szedje szét a készüléket, majd tisztítsa és szárítsa meg a darabjait.
- 5./ A tiszta és száraz Othmer-féle készülékbe juttasson 50 cm^3 B komponenst a B nyíláson keresztül. Végezze el a 2-4 pontban részletezett műveleteket oly módon, hogy a B komponens helyett az A komponens $0,5; 1; 2; 10; 10; 10 \text{ cm}^3$ részleteit adagolja a forralólombikba.
- 6./ A hitelesítő görbéhez analitikai mérleggel mérjen meg öt lezárt, számmal ellátott üvegcset. Mindegyikbe mérje be pipettával az A komponens otthon kiszámolt térfogatait, és lezárt állapotban ismét mérje meg a fiolák tömegeit. Adja hozzá mindegyikhez az előzetesen számolt, B komponensre vonatkozó térfogatokat, és ismét mérje meg a fiolák tömegét.
- 7./ Mérje meg a hitelesítő görbéhez készített elegyek valamint a tiszta komponensek törésmutatóit. Tegye ugyanezt a folyadék- és a gőztérből vett mintákkal is.

A mérési adatok feldolgozása

- 1./ A tömegmérés adataiból számítsa ki a hitelesítő görbéhez használt elegyek pontos összetételeit, szerkessze meg a hitelesítő görbét (a második héten is el kell végezni ezeket a méréseket. A két sorozat adatait azonos ábrán (de más jelzéssel) kell feltüntetni, és az eltérések mértékének elemzésével értékelni kell a mérés pontosságát).
- 2./ Állapítsa meg a folyadék- és a gőztérből vett minták összetételét, és szerkessze meg az egyensúlyi diagramot.
- 3./ Szerkessze meg a forrás- és a harmatpont görbéket, és adja meg a biner elegyre jellemző azeotróp összetételt.

312. A jodid-perszulfát reakció vizsgálata a fényelnyelés változásának mérésével

Feladat: *Pszedo elsőrendű sebességi együttható meghatározási módjainak összehasonlítása a jodid-perszulfát reakciót kísérő spektrális változások adataiból.*

Irodalom:

Dr. Póta György: Fizikai kémia gyógyszerészhallgatók számára, Kossuth Egyetemi Kiadó, 11.2. és 11.3. fejezet

Dr. Csongor Józsefné, Dr. Horváthné Dr. Csajbók Éva, Dr. Kathó Ágnes: Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlat I. (Bevezetés a fizikai kémiai mérésekbe), 115. gyakorlat

Dr. Ösz Katalin, Dr. Bényei Attila: Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlat II., Kossuth Egyetemi Kiadó, 219. gyakorlat

Dr. Kathó Ágnes, Dr. Rábai Gyula: Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlat III. Kossuth Egyetemi Kiadó 303. és 308. gyakorlat

M. R. K. Hemalatha, I. NoorBatcha: *J. Chem. Educ.*, 74, 972 (1997)

Elméleti alapok

A jodidion oxidációja peroxidiszulfáttal (perszulfáttal)



kényelmesen vizsgálható az ún. Landolt-módszerrel. Ekkor azt az időt mérjük, ami alatt annyi jód képződik, amennyit a rendszerhez adott tioszulfát-ion redukálni képes. Eljárhatunk azonban oly módon is, hogy magának a jódnak a koncentrációját határozzuk meg különböző időpontokban. Figyelembe kell venni azonban, hogy a termék és a reagens egyensúlyi reakcióban I_3^- -t képez:



Amennyiben a jodidiont nagy feleslegben alkalmazzuk a perszulfátionhoz képest, akkor a képződő jód trijodidion formájában mérhető. Időbeli növekedését a $\lambda = 350$ nm-en végzett fényelnyelés változás mérésével célszerű követni.

A jodidion nagy feleslege nemcsak a (312-2) egyenletben jelzett egyensúly jobbra tolása szempontjából előnyös, de egyúttal a (312-1) egyenlet szerinti reakció jodidionra nézve pszeudo-zérus rendűvé válik. Tekintve, hogy a reakcióban a $[I^-]$ nem, csak a $[S_2O_8^{2-}]$ változik lényegesen, a 219. valamint a 308. gyakorlatban másodrendűnek megismert reakció pszeudo-elsőrendűvé válik. Leírására az elsőrendű kémiai reakciókra érvényes összefüggést alkalmazhatjuk:

$$A_\infty - A_t = (A_\infty - A_0) e^{-k \cdot t} \quad (312-3)$$

A k sebességi együttható a (312-3) egyenlet linearizálását követően grafikusán meghatározható a t időpontokban mért A_t abszorbanciák ismeretében. Szükséges még annak az oldatnak a fényelnyelése (A_∞) is, amelyben az összes perszulfátion elreagált (A_0 a kezdeti oldat abszorbanciája). Nevezzük el ezt az eljárást I. módszernek.

Ismert olyan lehetőség is, amelyik nem igényli A_∞ ismeretét. Tételezzük fel, hogy rendelkezésre állnak nem csak a t , de a $t + \tau$ időpillanatokban mért $A_{t+\tau}$ abszorbanciák is. Az utóbbi adatpárok is értékelhetők az elsőrendű kémiai reakciókra érvényes összefüggés alapján:

$$A_\infty - A_{t+\tau} = (A_\infty - A_0) e^{-k(t+\tau)} \quad (312-4)$$

Vonjuk ki ezt az egyenletet a (312-3) sorszámúból, és linearizáljuk a kapott összefüggést:

$$\ln(A_{t+\tau} - A_t) = \ln\{(A_\infty - A_0) (1 - e^{-k\tau})\} - kt \quad (312-5)$$

A sebességi együttható a (312-5) egyenlet alapján grafikusán meghatározható (II.módszer). Kevesebb számolási igényű a III. módszer. Osszuk el a (312-3) egyenletet az alatta lévővel:

$$A_{t+\tau} = A_t e^{-k\tau} + A_\infty (1 - e^{-k\tau}) \quad (312-6)$$

Ha A_t függvényében ábrázoljuk az $A_{t+\tau}$ értékeket, akkor a kapott egyenes alapján a sebességi együttható számolható.

A II. és III. módszernél alkalmazott τ időtartam értéke elvileg tetszés szerinti, de a kiválasztás jelentősen befolyásolhatja a sebességi együttható pontosságát. Ha a reakciót percenkénti adatgyűjtéssel 40 percen át követjük, és $\tau = 20$ percre esik a választásunk, akkor minden mérési pontot egyszer veszünk figyelembe az ábrázolásnál. Ha azonban $\tau < 20$ perc értéket választunk, akkor bizonyos adatokat többször alkalmazunk, míg $\tau > 20$ perc esetén nem minden adat kerül felhasználásra.

Otthon előre elvégzendő feladatok:

- Vezesse le, hogyan adódnak a (312-5) és a (312-6) egyenletek a (312-3) valamint a (312-4) összefüggésekből
- Tervezze meg a gyakorlat értékeléséhez szükséges EXCEL táblázatokat (írja le a jegyzőkönyvbe a táblázatok fejléceit)

A gyakorlat leírása

Szükséges vegyszerek:

0,10 mol·dm⁻³ KI

0,10 mol·dm⁻³ K₂S₂O₈

0,20 mol·dm⁻³ KCl

Mérési feladatok és értékelésük

1./ Kapcsolja be a HITACHI spektrofotométert, és állítsa be úgy a paramétereit, hogy percenként meg tudja határozni az abszorbanciát $\lambda = 350$ nm-en.

2./ Kis méretű Erlenmeyer lombikba mérjen be 6 cm³ KI oldatot, majd adjon hozzá 0,5 cm³ KCl oldatot és 1,0 cm³ vizet. A kiadott 0,10 mol dm⁻³ K₂S₂O₈ oldatot hígítsa százszorosára, és a reakció indításának időpontjában annak 0,5 cm³-ét adja hozzá az előzőekben elkészített KI-tartalmú oldathoz.

- 3./ A reakcióelegy egy részét öntse át kvarcküvetába, és helyezze be a fotométerbe. Regisztrálja percenként az abszorbanciákat 40 percen keresztül.
- 4./ A fotometrálásra fel nem használt elegyet tartsa $T \sim 60$ °C hőmérsékleten 20 percig (a lombikot papírvattával dugaszolja be). Szobahőmérsékletre visszahűtve mérje meg az oldat abszorbanciáját $\lambda = 350$ nm hullámhosszon.
- 5./ Ismétlje meg az előbbieket a gyakorlatvezető által megadott KI mennyiséggel is. Már a gyakorlat elején kérdezze meg a kívánt KI-koncentrációt, hogy az 1. mérés ideje alatt ki tudja számolni az első kísérlettel azonos ionerősség fenntartásához szükséges KCl mennyiségét.

A mérési adatok feldolgozása

1./ Végezze el az 1. reakcióelegy adatainak kiértékelését mindhárom módszerrel. A II. és III. módszer esetén három, az oktatója által megadott τ érték mellett kell az ábrázolásokat végrehajtani.

Hasonlítsa össze az egyes módszerek valamint a különböző τ értékek esetén kapott sebességi együtthatók értékeit.

2./ Végezze el a 2. reakcióelegy értékelését is az I-III. módszerekkel. Azt a τ értéket alkalmazza, ami a legjobbnak bizonyult az 1. reakcióelegynél. Hasonlítsa össze a három módszerrel kapott sebességi együtthatók értékeit.

3./ Vesse össze a különböző KI-tartalmú, de azonos ionerősségű oldatokban mért A_{∞} és pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatók értékeit.

313. Homogén izotópcseré vizsgálata etil-jodid - I⁻ ion rendszerben

Feladat: A jodid-ion kicserélődési kinetikájának vizsgálata etil-jodidban különböző hőmérsékleteken, radioaktív nyomjelzéssel.

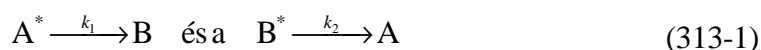
Irodalom:

Kónya J., M. Nagy N. Izotópia I. 3.1. fejezet és Izotópia II. 3. fejezet, Kossuth Egyetemi Kiadó, 2007

Elméleti alapok

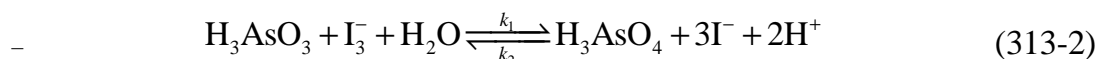
A szokásos kémiai módszerekkel ugyanazon elem azonos kémiai állapotú atomjai (molekulái) között nem tudunk különbséget tenni. A radioaktív izotópok alkalmazásával egyszerű módon lehetővé válik egy elem két kémiai állapota vagy két fázis közötti kicserélődési folyamatának nyomon követése. Az ilyen vizsgálatokkal értékes információhoz juthatunk a kémiai kötés természetéről, a molekula felépítéséről, a sztérikus viszonyokról, stb.

A kicserélődésnél két, kémiai és/vagy fizikai állapotában különböző, atom cserél helyet. Ha az



cseré megy végbe, (ahol a ^{*} a radioaktív izotóppal jelölt atom), akkor a k_1 és k_2 sebességi együtthatónak azonos értékűeknek kell lenni. Ennek ellenőrzése fontos a csak tisztán kicserélődési folyamat és a zavaró tényezők kizárásának bizonyítására. A kicserélődési folyamat entalpiaváltozása nulla, mivel nincs egyirányú anyagtranszport. (Heterogén izotópcseré mellett esetenként számolni kell adszorpcióval vagy oldódással a nem kellően megválasztott kísérleti körülmények miatt.)

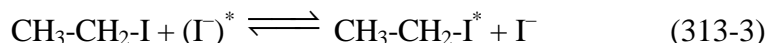
Az izotópcseré általában aktiválási energiát igényel, esetenként katalizátorokkal is gyorsítható, pl. fény vagy ionizáló sugárzás, homogén vagy heterogén katalizátorok segítségével. Pl. AsO_3^{3-} és AsO_4^{3-} ionok közötti cseré esetében a jódtöltet be katalizátor szerepet:



Az izotópcseré-folyamat nyomon követésénél természetesen a két forma elválasztását meg kell oldani. Ez történhet pl. lecsapással vagy extrakcióval. Ha az elkülönítés lecsapással történik, a lecsapás módja is befolyásolhatja a kapott eredményt: pl. a $\text{TI}^+/\text{TI}^{3+}$ cserénél a TI^+

ion Ti_2CrO_4 formájú lecsapása 2-8 % cserét mutat, míg a Ti^{3+} ion $\text{Ti}(\text{OH})_3$ alakban történő lecsapása 65 %-os cserét ad egyébként azonos körülmények között. A TiBr vagy Ti_2PtCl_6 alakban történő lecsapás az előzők közötti értéket eredményez. Az ilyen lecsapáshoz kapcsolódó katalitikus hatás kiküszöbölésére célszerűen extrakciós vagy komplex-képzéssel kombinált elválasztást alkalmaznak.

A kicserélődés kinetikája: A homogén izotópcseré a mechanizmustól függetlenül mindig pszeudo-elsőrendű. Például a:



folyamatban jelöljük a -val az inaktív Γ -ionok számát, y_0 -lal az aktív $(\Gamma)^*$ -ionok kezdeti mennyiségét, b -vel az etil-jodid, x -szel az aktív etil-jodid molekulák számát. Az egyes anyagok fajlagos aktivitása tehát y/a illetve x/b értékű. Egyensúlyban:

$$\frac{x_\infty}{b} = \frac{y_\infty}{a}, \quad (313-4)$$

másrészt $y_0 + y + x = y_\infty + x_\infty$. A reakció-kinetikai egyenlet, melyben k a sebességi együttható:

$$\frac{dx}{dt} = kyb - kxa, \quad (313-5)$$

ha $y = 1-x$, akkor az egyenlet integrált formája:

$$\ln\left(1 - \frac{x}{x_\infty}\right) = \ln(1 - F) = -kt. \quad (313-6)$$

Az F a kicserélődési hányados. A kicserélődési folyamat hőmérsékletfüggéséből meghatározhatjuk a folyamat aktiválási energiáját (E_a , lásd 308. gyakorlat). Az Arrhenius-összefüggés alapján:

$$k = A e^{-E_a/RT}. \quad (313-7)$$

E_a nagysága felvilágosítást ad a folyamat mechanizmusára és a kötések természetére vonatkozóan. Az A az egyenlet akciós konstansa (lásd 308-8). Az aktiválási entrópiát is meghatározhatjuk a:

$$k = k' \frac{T}{h} e^{-E_a/RT} e^{\Delta S^\ddagger/T} \quad (313-8)$$

összefüggésből, ahol k' a Boltzmann állandó, h a Planck-féle állandó ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J s).

– Otthon előre elvégzendő feladatok:

- Gondolja végig, milyen szerkezetű táblázatba lenne célszerű gyűjteni a mérési adatokat. Készítse el a táblázatot.

- Nézzen utána a szén - halogén kötés tulajdonságainak, valamint e kötés létrejöttét és felbomlását befolyásoló tényezőknek. (ajánlott irodalom: Szántay Csaba: Elméleti szerves kémia, Műegyetemi Kiadó, 1996., Ruff Ferenc – Csizmadia G. Imre: Szerves reakciómechanizmusok vizsgálata, Nemzeti Tankönyvkiadó, 2000.)

A gyakorlat leírása

- **Szükséges anyagok:**
 0,2 mol·dm⁻³ alkoholos NaI oldat ¹³¹I-dal jelezve
 0,2 mol·dm⁻³ alkoholos etil-jodid oldat
 ioncserélt víz
 toluol
- **Szükséges eszközök:**
 csiszolatos Erlenmeyer lombikok dugóval
 dugattyús pipetták
 rázótolcsérek, szűrőkarikák
 termosztátok
 kémcsövek
 szcintillációs számláló

Mérési feladat:

5 db csiszolatos Erlenmeyer lombikba 20-20 cm³ 0,2 mol·dm⁻³ ¹³¹I-dal jelzett alkoholos NaI oldatot, 5 másik csiszolatos Erlenmeyer lombikba 20-20 cm³ 0,2 mol·dm⁻³ alkoholos etil-jodid oldatot mérünk ki. A kétféle oldatot párosítva termosztáljuk 15-20 percig a kívánt hőmérsékleten, majd a két lombik tartalmának egyesítésével indítjuk a reakciót. Meghatározott időnként vegyünk ki a reakcióelegyekből 2 cm³-es mintákat. A mintát választótölcsérbe vigyük, melybe előzően 20 cm³ ioncserélt vizet és 10 cm³ benzolt mértünk. Összerázás és a fázisok elválasztása után a felső benzolos fázisból 5 cm³-t mérjük ki kémcsőbe az intenzitás meghatározásához. A minták intenzitását üreges NaI(Tl) szcintillációs detektor alkalmazásával határozzuk meg. A gyakorlat során 5 különböző hőmérsékleten mérjük a kicserélődési reakció kinetikáját, a legalacsonyabb reakcióhőmérséklet célszerűen a szobahőmérséklet, a legmagasabb 50 - 55°C, a maradék három hőmérsékletet e két határ között egyenletesen elosztva kell megválasztani. A reakciót szobahőmérsékleten legalább 4 órán át, a két alacsonyabb hőmérsékleten 2-2,5 órán át, míg a két magasabb hőmérsékleten 1-1,5 órán át

kell követni. Minden hőmérsékleten 5-6 mintát kell venni a reakcióelegyből (az időközök lehetőleg közel azonosak legyenek). Minden minta intenzitását 3-szor kell megmérni, és a számításához a háttérrel korrigált értékeket használjuk fel. Az egyensúlyi kicserélődés értékét a legmagasabb hőmérsékletű reakció kinetikai görbéjének utolsó szakaszából határozzuk meg. A kapott mérési eredményeket az (313-5), (313-6) és (313-7)-es egyenlettel kell kiértékelni.

Meghatározandó:

1. a kicserélődési reakció sebességi együtthatói különböző hőmérsékleteken,
2. a kicserélődési reakció aktiválási energiája, aktiválási entrópiája.

Az eredmények ismeretében tegyen javaslatot a reakció mechanizmusára, valamint vesse össze a kapott eredményeket az irodalomban fellelhető adatokkal.

Balesetvédelmi tudnivalók:

- A szerves oldószereknél ügyelni kell a tűzveszélyességekre, valamint arra, hogy a toluol irritáló, így a bőrrel való érintkezését kerülendő védőeszköz használata szükséges.
- A védőeszközök használata a nyitott radioaktív készítmény miatt is fontos, hogy elkerüljük a kontaminációt.
- A sugárzás mérésére használt szcintillációs kristállyal felszerelt egysatornás gammamérő műszernél ügyelni kell az érintésvédelmi szabályok betartására.
- A minden laboratóriumban érvényes evést, ivást és dohányzást tiltó szabályokon túlmenően, az izotóplaborban tilos még: rágógumit rágni, a ceruza/toll végét rágni, kozmetikumot használni.
- Izotóp laboratóriumban terhes és szoptató anyák nem végezhetnek munkát, mivel a fejlődő szervezetet nem szabad ionizáló sugárzás hatásának kitenni.

314. Elektrolit hatása a részecskeméret-eloszlásra

Szedimentációs analízis

Feladat: Szilárd, folyadékközegű diszperz rendszer – bécsi mészhíg víz szuszpenzió – méreteloszlásának meghatározása ülepedési méréssel. Adalékanyagok, elektrolitok hatásának tanulmányozása és értelmezése a méreteloszlásra.

Irodalom:

P.W. Atkins: Fizikai Kémia I-III. (6. kiadás) Nemzeti Tankönyvkiadó Bp. 2002.

W. Bostock, : *J. Scient. Instr.* 29 209 (1952)

D.J. Shaw: Bevezetés a kolloid- és felületi kémiába, Műszaki Könyvkiadó Bp. 1986

Elméleti alapok

A szedimentációs analízis a diszperz rendszerek részecskeméretének, és a méretek gyakoriságának (részecskeméret-eloszlás) meghatározását jelenti, ülepedéssel, inkoherens rendszerekben. A módszer a szitálásnál kisebb részecskék esetén alkalmazható, ha azok megfelelő sebességgel ülepednek, azaz nem túl gyorsan (ekkor a mérés pontatlan) vagy nem túl lassan (amikor a Brown-mozgás nem elhanyagolható). Vizes közegben közelítőleg 1 μm az alsó határ. A legtöbb méretanalízisnél, így a szedimentációnál is a szilárd minta részecskéinek méretét valamilyen folyadékban elosztatva, diszpergálva tudjuk meghatározni. Ennek néhány nagyon fontos következménye van.

1./ A porra nézve liofil (jól nedvesítő, de kémiaiilag inert) közegben diszpergálva a száraz, szilárd mintát, először a nedvesedés játszódik le, majd az eredetileg összetapadt szemcsék szétesése, dezaggregációja következik be. A „valódi” méreteloszlás meghatározásához meg kell várni az egyensúlyi nedvesítést, azaz a mintát úgy kell előkészíteni, hogy reprodukálható eredményeket kapjunk.

2./ Bizonyos esetekben, további dezaggregáció vagy aggregáció is lehetséges. Ezek a folyamatok a rendszer sajátosságaitól függően különböző ideig tartanak és adalékokkal befolyásolhatók.

A vizes, diszpergált rendszerek kinetikai stabilitása - azaz, hogy a méret eloszlása hogyan változik az idő függvényében - a részecskék közötti kölcsönhatásoktól függ. A közegben mozgó részecskék ütköznek, és a körülményektől függő mértékben összetapadnak. Az ütközések gyakorisága a koncentrációtól, viszkozitástól és a hőmérséklettől függ (a keveréstől eltekintve). Ha a részecskéknek nagy a töltése, az összetapadás az elektrosztatikus taszítás kinetikai gátja miatt nem számottevő. Ha a töltést csökkentjük, vagy megszüntetjük, ez az elektrosztatikus taszítás csökken, a részecskék könnyebben (gyorsabban) aggregálódhatnak. A gyakorlatban a különböző adalékokat vagy nedvesítő hatásuk miatt, vagy a diszperziót stabilizáló (az összetapadást gátló) hatásuk miatt használják.

A leírtak alapján rendkívül nehéz meghúzni a határt, hogy miket tekintünk egyedi (primer) részecskéknek illetve aggregátumoknak. Az előbbi, amelyekben az eredeti részecskék erősen kötődnek, és csak igen nagy mechanikai hatásra "törnek" szét. Az aggregátumok vagy laza flokkulátumok azok, amelyek már a közeg nedvesítő hatására szétesnek kisebb alkotókra. Figyelembe kell tehát venni, hogy a mérendő minta méreteloszlása függ a kísérleti körülményektől (oldószer, adalékok, koncentráció, hőmérséklet, a diszpergálástól eltelt idő, stb.). Ezért a méreteloszlás meghatározásakor nagyon pontosan meg kell adni a módszert és a körülményeket.

A részecskeméret jellemzésére a szabályos alakú részecskék esetében (gömb, kocka, henger, stb.) a jellemző hosszúságokat adjuk meg. Egyéb esetben az úgynevezett ekvivalens sugarat definiáljuk. A szedimentációnál az ekvivalens sugár a részecskével azonos sűrűségű és ülepedési sebességű gömb sugarának felel meg, ezt nevezzük más néven Stokes-féle sugárnak. A méreteloszlást az eloszlási görbékkel jellemezzük, melyeknek két típusát alkalmazzuk leggyakrabban. A $W(r)$ kumulatív eloszlás megadja az olyan méretű részecskéknek a gyakoriságát vagy százalékos arányát a sugár függvényében, amelyek egy adott sugárnál nagyobbak. A differenciális eloszlás $dW(r)/dr$, jelöljük $w(r)$ -el, más néven sűrűségfüggvény, (gyakran egy hisztogram), megmutatja az olyan méretű részecskéknek a gyakoriságát a sugár függvényében, amelyek sugara egy adott $r=r+dr$ mérettartományban van. Természetesen, ha dr tart nullához, folyamatos $W(r)$ és $w(r)$ függvényeket kapunk: az előbbi a kumulatív eloszlási-, az utóbbi a sűrűségfüggvény, a két függvény kapcsolatát a:

$$W(r) = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} w(r) dr, \quad (314-1)$$

integrál fejezi ki; $r_{\min} < r \leq r_{\max}$, r_{\min} és r_{\max} az alsó és felső mérethatár.

Az ülepedő szuszpenzió méreteloszlását egyenletes térbeli eloszlású (felkevert) szuszpenzióból kiindulva, kumulatív technikával végezzük. Mérjük a kiülepedett részecskék mennyiségének növekedését az idő függvényében, amelyet úgy határozhatunk meg, hogy folyamatosan regisztráljuk az ülepítő hengerben lévő mérlegserpenyőre kiülepedett szilárd anyag tömegét.

Az r sugarú gömb alakú részecskére a tömegével arányos gravitációs erő és a felhajtó erő különbsége hat, amely hatására a részecske egyenletesen gyorsulva ülepedik. Az ülepedés sebességével arányosan azonban nő a közegellenállásból adódó súrlódási erő. A kezdeti gyorsuló mozgás után a két erő nagysága azonosává válik, a részecskére ható eredő erő zérus, a részecske egyenletes v sebességgel ülepszik tovább:

$$\frac{4r^3\pi}{3}(\rho - \rho_0)g = 6\pi\eta rv \quad \text{ebből} \quad r_0 = \sqrt{\frac{9}{2} \times \frac{\eta h_0}{(\rho - \rho_0)gt}} \quad (314-2)$$

ahol ρ , ρ_0 a részecske illetve a közeg sűrűsége, g a gravitációs gyorsulás, η a közeg viszkozitása, h_0 a folyadékoszlop magassága.

A folyadékoszlop tetejéről, h_0 magasságból indulva, a $v_0 = h_0/t$ sebességű, az egyenlet által meghatározott r_0 sugarú (ezt nevezzük Stokes-féle sugárnak) részecskék azok, amelyek t idő alatt éppen elérik a mérleg tányérját. Természetesen velük együtt az $r > r_0$, azaz gyorsabb részecskék frakciója is kiülepedett, és a definíció szerint ezek tömeghányada adja meg a kumulatív eloszlásfüggvény értékét:

$$W = \int_{r_0}^{r_{\max}} w(r) dr \quad (314-3)$$

Mivel egy felkevert, egyenletes térbeli eloszlású szuszpenzióban indul el az ülepedés, ezért t időpontig nem csak azok a részecskék érik el a tányért, amelyek a tetejéről indultak és sugaruk nagyobb vagy egyenlő r_0 -nál, hanem a kisebbek közül azok, amelyek bár lassabban ülepedtek, de ugyanannyival közelebb voltak ($h = vt$). Például az r_0 sugarú részecskékhez képest fele olyan sebességgel ülepedő részecskék legfeljebb fél oszlop magasságból vagy még közelebből érik el a tányért t idő alatt. A fele oszlop magasságban induláskor az összes részecskének csak a fele tartózkodik, vagyis a $v_0/2$ sebességgel ülepedő frakciónak a fele fog kiülepedni t idő alatt. A negyed olyan sebességgel ülepedőknek a negyede, stb., azaz vt/h_0 aránynak megfelelően jelennek meg a mérlegtálcán. Azoknak a részecskék a tömeghányada, amelyek sugara kisebb, mint r_0 , és a t időpontig h_0 -tól kisebb magasságból ülepedtek ki, W_k :

$$W_k = \int_{r_{\min}}^{r_0} \frac{vt}{h_0} w(r) dr \quad (314-4)$$

Az összes t idő alatt kiülepedett összes anyagmennyiség tömeghányada (P) ebből adódóan:

$$P = W + W_k = \int_{r_0}^{r_{\max}} w(r)dr + \int_{r_{\min}}^{r_0} \frac{vt}{h_0} w(r)dr \quad (314-5)$$

Differenciáljuk (314-5) egyenletet t szerint (Bostock, W.: *J. Scient. Instr.* 29 209 (1952)):

$$\frac{dP}{dt} = \int_{r_{\min}}^{r_0} \frac{v}{h_0} w(r)dr \quad (314-6)$$

A kapott egyenletet t -vel megszorozva, a kiüledett tömeghányad idő szerinti differenciálhányadosa W_k -hoz kapcsolható:

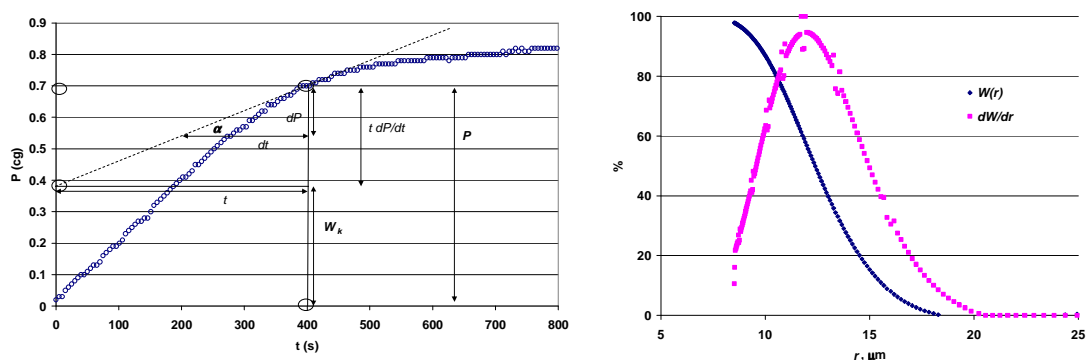
$$t \frac{dP}{dt} = \int_{r_{\min}}^{r_0} \frac{vt}{h_0} w(r)dr = W_k \quad (314-7)$$

A (314-7) egyenlettel a (314-5) alapján a részecskék Stokes-féle sugarának kumulatív eloszlás-függvénye a t időpontban a tálcán megjelenő anyaghányaddal és annak idő szerinti deriváltjával kifejezhető:

$$W = P - t \frac{dP}{dt} \quad (314-8)$$

Azaz, ha ábrázoljuk a P kiüledett tömeghányadot az idő függvényében, és adott t időpontokban differenciáljuk, akkor a húzott érintő tengelymetszete éppen azoknak a részecskéknek a tömeghányadát adja, amelyek sugara egyenlő vagy nagyobb, mint az adott időhöz tartozó h_0/t sebességből a (314-2) egyenlet szerint számított r_0 érték. Az eloszlási görbe abszcisszáit, azaz az adott ülepedési időhöz tartozó sugár értéket a (314-2) egyenlettel számítjuk.

A kiértékelés menetét az 314-1. ábrán mutatott függvények illusztrálják, és az eredményül kapott $W(r)$ függvényt is láthatjuk:



314-1. ábra. Ülepedési görbe elemzését illusztráló ábra és az eloszlási görbék.

Otthon előre elvégzendő feladatok:

- A jegyzőkönyv előkészítése (elektronikusan is elfogadjuk).
- Táblázatkezelő használatának gyakorlása. Egy táblázatkezelővel diszkrét pontokból álló adatsor numerikus differenciálásának megoldása.
- Nézzon utána az átlag, az eloszlási sűrűségfüggvény fogalmának és azok kiszámításának.

A gyakorlat leírása

Szükséges anyagok:

szilárd por a diszperzióhoz („bécsi mész” v. gipsz)

0,1 mol·dm⁻³ koncentrációjú AlCl₃-oldat

ioncserélt víz

Szükséges eszközök

szedimentációs mérleg

mágneses keverő

Mérési feladatok:

1. Mérje meg az ülepítő hengeren lévő két jel távolságát h_0 és jegyezze fel (méterben). Töltsön desztillált vizet jelig az ülepítő hengerbe! Mérjen be kb. 4 g szilárd anyagot táramérleggen, és keverje el a vízben. Kb. 10 percig kevertetve hagyja a port nedvesedni.

2. A szuszpenziót a serpenyő le-felmozgatásával homogenizálja, majd az ülepítő hengert a szedimentációs mérleg alá helyezve gyorsan akassza a serpenyőt a mérlegre, és indítsa el a mérést a számítógép adott billentyűjének lenyomásával. A mérőprogramban a gyakorlatvezető által megadott paramétereket alkalmazza (1. mérés), és azokat jegyezze fel a jegyzőkönyvbe. A program méri az időt és az adott időhöz tartozó kiülepedett anyag mennyiségét, P_t centigrammban. A mérést addig folytassa, amíg a leolvasott érték kb. 5 percen keresztül már csak 1 centigrammon belül változik (maximum 1000 s-ig) ez lesz az egyensúlyi $P_{t=\infty}$. Mentse el a primer adatokat, melyeket valamilyen táblázatkezelő programmal (a gyakorlaton Microsoft Excel áll rendelkezésre) értékelje.

3. Adjon az 1. mérés után a szuszpenzióhoz 50 μ l. 0,1 mol·dm⁻³ AlCl₃-oldatot, és keverje mágneses keverővel a mérőcsőben 10 percig. Ezzel a szuszpenzióval is végezze el az ülepitést a 2. lépésben leírtak szerint. (Ez a 2. mérés).

4. Adjon újabb 50 μ l. 0,1 mol·dm⁻³ AlCl₃-oldatot a rendszerhez, és végezze el az ülepitést a 2. lépésben leírtak szerint (Ez a 3. mérés).

5. Ábrázolja a kiülepedett mennyiséget, P_t centigrammban vagy %-ban ($P_t/P_\infty \times 100$) az ülepedési idő függvényében. Határozza meg a görbe adott t időpontjaihoz húzott érintők (meredekség = dP/dt) által metszett ordináta tengely metszetek értékeit (W), grafikusán, ahogyan az (315-1 a) ábra egy kiválasztott ponthoz mutatja.

A mérés értékelésénél vegye figyelembe, a (314-2) egyenlet érvényességét, és azt hogy az induláskor homogenizált (elkevert) szuszpenzióban a közeg, kezdetben még áramlik, így a gyorsan ülepedő részecskék méret-meghatározása ezért is bizonytalan.

A görbék kiértékelésére több lehetőség is kínálkozik. Az általunk javasolt módszer esetén, illesszen megfelelő függvényt az ülepedési görbére, amely bármely t változónál analitikusan differenciálható, és az adott pontból (az érintő egy pontja) valamint derivált értékéből (az érintő meredeksége) számítsa ki a tengelymetszetet (W %) valamint az adott időpontokhoz t tartozó sugár r (314-8. egyenlet) értékét. Ábrázolja az ülepedési görbét, azaz integrális és differenciális méret eloszlási görbéket. Olvassa le a legnagyobb gyakorisággal előforduló részecskeméretet illetve a fél értékhez tartozó részecskeméreteket, vagy a szórás értékeit. Hasonlítsa össze a különböző elektrolit-koncentrációknál szuszpenzió részecskeméret-eloszlását, és értelmezze a kapott eredményeket!

315. Szilárd-folyadék határfelületek elektromos tulajdonságai

Feladat: *Az alumínium-oxid (alumina) felületi töltéssűrűségének meghatározása potenciometriás titrálással. A pH és az elektrolitok hatása a felületi elektromos kettősrétegre. A nulla töltéspont meghatározása.*

Irodalom:

P.W. Atkins: Fizikai Kémia I-III. (6.kiadás) Nemzeti Tankönyvkiadó Bp. 2002.

D.J. Shaw: Bevezetés a kolloid- és felületi kémiába, Műszaki Könyvkiadó Bp. 1986

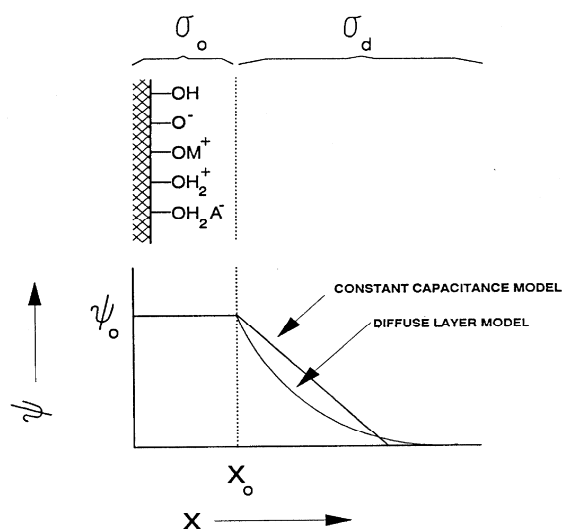
Elméleti alapok

Elektrolittal érintkező poláris adszorbensek esetében az oldatbeli ionok adszorpciója, vagy a felületi csoportok disszociációja miatt elektromos potenciál különbség ún. elektromos kettősréteg alakul ki a határfelületen. A kettősréteg belső fegyverzetét a felülethez erősen kötődő ionok képezik, ezek a saját ionok vagy potenciál-meghatározó ionok és a specifikusan kötődő ionok. A potenciál-meghatározó ionok határozzák meg a felületi potenciál (ψ_0) illetve a felületi töltés (σ_0) értékét. A specifikusan kötődő ionok azok, amelyek semleges felületen is megkötődnek. A külső fegyverzetben az ellentétes töltésű ionok (ellenionok) találhatóak, amelyek kompenzálják a felület töltését. Az elektromos kettősréteg térbeli szerkezetét leíró modellek közül az egyszerűbb konstans kapacitás és diffúz réteg modelleket mutatjuk be. Nagy ionerősségnél jól használható a konstans kapacitás (CC) modell. A CC modell a belső és külső ionréteget, mint egy sík kondenzátor belső és külső fegyverzeteit tekinti, melyek között a potenciál a távolsággal a kondenzátorhoz hasonlóan lineárisan változik a kezdeti ψ_0 értékről nullára.

A másik modell, a Gouy-Chapman féle diffúz réteg (DL) modell szerint a külső fegyverzetben az ellenionok eloszlása diffúz és így a potenciál változása a távolsággal exponenciális csökken le nullára.

Az elektromos kettősréteg modell jól alkalmazható, a természetben is széles körben elterjedt fénoxid tartalmú anyagok felületén található felületi hidroxil csoportok szorpció viselkedésének leírására vizes közegben. A felületi hidroxil csoportok a pH-tól függően

protonálódnak és deprotonálódnak illetve komplexképző hajlammal rendelkeznek, így kationokkal és anionokkal egyaránt képezhetnek felületi komplexeket (lásd 315-1 ábra).



315-1. ábra. Az ábra felső része egy hidratált fénoxid felületet jelképez, a felületi hidroxil csoportok lehetséges állapotaival: semleges, protonálódott, deprotonálódott, valamint ligandum anionnal vagy kationnal képzett komplexek.

Az ábra alsó része a Ψ potenciál változását mutatja a távolsággal az elektromos kettősréteg konstans kapacitás (CC) és diffúz réteg (DL) modellje szerint

A felületi töltés és a felületi potenciál közötti összefüggés a két modell szerint:

CC modell: $\sigma_0 = \epsilon \kappa \psi_0$, $\sigma_0 = C_1 \psi_0$ (315-1)

DL modell: $\psi = \psi_0 \exp(-\kappa x)$ $\sigma_0 = 0.1174 I^{1/2} \sinh\left(\frac{z \psi_0 F}{2RT}\right)$ (315-2)

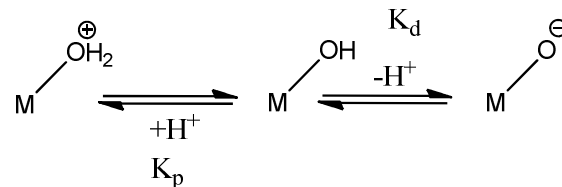
ahol σ_0 [$C m^{-2}$] felületi töltés, σ_d [$C m^{-3}$] térbeli töltéssűrűség, Ψ potenciál [V], x a felülettől mért távolság [m], x_0 a felület határa, C_1 kapacitás [Farad m^{-2}], κ [m^{-1}] a diffúz töltésselhőre jellemző ún. Debye-Hückel paraméter, amely az I ionerősségtől függ: $\kappa = 3,9 \times I^{1/2} nm^{-1}$; F a Faraday szám.

Természetesen az elektromos kettősréteg semleges, azaz a felületi töltés és a diffúz ionatmoszféra térbeli töltéssűrűsége ellentétesen egyenlő: $\sigma_0 = -\sigma_d$. Az $1/\kappa$ értékét a kettősréteg „vastagságának” nevezzük, amely a CC modellben formailag a kondenzátor síkok távolságának felel meg, a DL modellben pedig az a rétegvastagság, melyben a potenciál a kiindulási érték e -ed részére csökken. Ezek a távolságok a molekuláris méretek nagyságrendjébe esnek. Az egyenletekből látható, hogy a ψ_0 felületi potenciál a σ_0 felületi töltéssűrűségtől és (kappán keresztül) a közeg ionerősségétől függ. Ha a kettősréteget összenyomjuk, azaz κ nő, akkor vagy σ_0 -nak nőnie, vagy ψ_0 -nak csökkennie kell, esetleg mind a kettő. Tekintsük a fénoxid felületén a felületi potenciált változatlanul, mivel ez csak a pH függvénye. Nagyobb ionerősségnél a σ_0 , azaz a titrálható töltés nő, kivéve a nulla töltéspontnak megfelelő pH-nál, amikor ionerősségtől függetlenül a felület semleges. Ha különböző ionerősségeknél meghatározzuk a felületi töltés változását a pH-val, akkor ezek egy közös pontban, a nulla töltéspontban metszik egymást. A felületi potenciál kísérletileg nem mérhető, helyette az elektrokinetikai vagy más néven ζ -potenciált

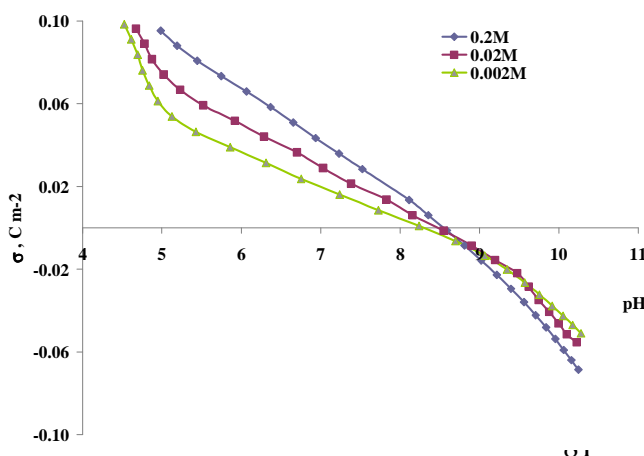
(zéta-potenciál) lehet mérni. A részecske elmozdulásakor a körülötte lévő folyadék két részre szakad (nyírás következtében), ún. nyírási sík jön létre, amely elválasztja a felülethez tapadó és a felülethez képest elmozduló folyadékréteget, és amelyen belül a részecske egy egységként viselkedik. A nyírási sík valamint a közeg között *mérhető* potenciálkülönbséget nevezünk zéta-potenciálnak.

Az oldatfázisban előforduló egyéb oldott anyagok (elektrolitok, makromolekulák és felületaktív anyagok) koncentrációjuktól, töltésüktől függően megváltoztatják a kialakult kettősréteg szerkezetét, és következésképpen a ζ -potenciál nagyságát és esetleg előjelét is. Az indifferent elektrolit-koncentráció növelésével a kettősréteg diffúz része összenyomódik, a ζ -potenciál csökken vagy nullává válik. Ha többértékű ellenionok adszorbeálódnak, előfordulhat, hogy kompenzálják a felület töltését, sőt meghaladják, ilyenkor lép fel az áttöltés jelensége. Az áttöltés jelenségének értelmezéséhez, itt nem tárgyalunk, kifinomultabb modellek használatosak (pl. Stern-modell, felületi komplexkémiai modellek).

A hidratált szervetlen fémoxidokon, például az ezen a gyakorlaton is használatos alumínium-oxidon, vizes közegben felületi $-OH$ csoportok alakulnak ki, melyek protonálódása ($-OH_2^+$) illetve deprotonálódása ($-O^-$) révén töltéssel bíró felületek jönnek létre (M fémion, K_p , K_d egyensúlyi állandók):



A felület töltését a protonált és deprotonált csoportok felületi többlete határozza meg. A többlet mértékét egyrészt ezeknek az ionoknak oldatbeli aktivitása, jelen esetben a pH, másrészt az indifferent elektrolitok koncentrációja (κ -n keresztül) együttesen határozza meg. Adott ionerősség mellett, sav-bázis titrálással meghatározható a felületi töltés nagysága, és a közös metszéspontból a nulla töltéspont értéke.



315-2. ábra. Felületi töltéssűrűség változása a pH-val. A közös metszéspont a nulla töltéspontnak felel meg.

– **Otthon előre elvégzendő feladatok**

- A töltött határfelületekkel kapcsolatos fogalmak áttekintése, az elektromos kettősréteg elméletek felelevenítése
- A mérési adatok feldolgozásához alkalmas táblázat elkészítése valamely táblázatkezelő programmal.

– **A gyakorlat leírása**

– Szükséges anyagok:

1 mol dm⁻³ KCl oldat
szilárd Al₂O₃
ioncserélt víz
argon

– Szükséges eszközök:

Metrohm automata büretta
automata pipetták
analitikai mérleg
termosztát

Mérési feladatok:

A gyakorlatvezető segítségével kapcsolja be a titráló és termosztáló berendezéseket, és indítsa el a mérőprogramot. Kalibrálja a potenciometriás mérőrendszert a kiadott puffer segítségével és készítse el az alábbi 4 mintát:

Vak:	1:	2:	3:
	0,25±0,01 g Al ₂ O ₃	0,25±0,01 g Al ₂ O ₃	0,25±0,01 g Al ₂ O ₃
5 cm ³ 1 mol·dm ⁻³ KCl	5 cm ³ 1 mol·dm ⁻³ KCl	5 cm ³ 0,1 mol·dm ⁻³ KCl	5 cm ³ 0,01 mol·dm ⁻³ KCl
2 cm ³ 0,02 mol·dm ⁻³ HCl	2 cm ³ 0,02 mol·dm ⁻³ HCl	2 cm ³ 0,02 mol·dm ⁻³ HCl	2 cm ³ 0,02 mol·dm ⁻³ HCl
18 cm ³ deszt. víz	18 cm ³ deszt. víz	18 cm ³ deszt. víz	18 cm ³ deszt. víz

Titrálja a mintákat 0,02 cm³-enként kb. 0,2 mol·dm⁻³ KOH-oldattal (pontos koncentrációját a gyakorlatvezető mondja meg) 10,8-as pH értékig a vak minta, 10,2-ig a szuszpenziók esetén. A szuszpenziók folyamatos keveréséhez mágneses keverőt használjon. A szén-dioxid távoltartása érdekében buborékoltasson át a mintán tisztított argon gázt. Az adszorbens nélküli minta esetében – mivel a gáz átvezetése keveri is a mintát – a mágneses

keverő nem szükséges. A titrálás folyamán a vezérlőszoftver rögzíti az összetartozó térfogat – pH értékpárokat, melyeket a mérés végeztével egy szöveges fájlként lehet elmenteni.

Az értékelésnél általában a következő út járható:

1. A fénoxidot nem tartalmazó ún. „vak” minta titrálásával, a hozzáadott sav-lúg mennyiségéből és a mért pH adatokból meghatározható az aktivitás változása a koncentrációval, azaz hogy milyen lenne az oldat pH-ja adszorbens távollétében. A mért pH értékekből 7-es pH alatt a hidrogénionok, míg 7 fölött a hidroxidionok aktivitását számoljuk ki és ábrázoljuk a hozzáadott sav, c_{H^+} illetve c_{OH^-} lúg koncentráció függvényében. Meghatározzuk az $a_{H^+}=f(c_{H^+})$ illetve $a_{OH^-}=f(c_{OH^-})$ egyenesek egyenletét.

2. Ezt követően különböző ionerősség mellett titrált, a fém-oxidot is tartalmazó szuszpenziók mérési adatait értékeljük. Mivel az adszorbens – a koncentrációviszonyoktól függően – képes megkötni az oldatban lévő H^+ és OH^- - ionokat, ezért ugyanannyi hozzáadott sav-bázis esetében mért pH értékek eltérnek a „vak” mintáétól. A különbség az adszorbens felületén kötődött meg.

3. Az egységnyi tömegű adszorbensre vonatkoztatott protontöbbletet (Δq) a titrálás minden egyes pontjában kiszámíthatjuk a következő képlettel:

$$\Delta q = (q_{H^+} - q_{OH^-}) = V (c_{vak} - c_{minta}) / m_{szorbens} \quad (315-3)$$

ahol q_{H^+} és q_{OH^-} a fajlagos felületi H^+ - illetve OH^- - iontöbblet (mol/g) a titrálás adott pontjában, V a szuszpenzió térfogata (dm^3), m az adszorbens tömege (g), c_{vak} a „vak” minta c_{H^+} vagy c_{OH^-} koncentrációja, c_{minta} a szuszpenzió c_{H^+} vagy c_{OH^-} koncentrációja, melyet a mért pH-ból számítunk ki a „vak” minta során kapott aktivitás függvények alapján.

4. A protontöbblet alapján az adszorbens felületi töltését (σ , C/m^2) a

$$\sigma = F \Delta q / S \quad (315-4)$$

képlet alapján számoljuk, ahol F a Faraday-állandó (96485 C/mol); S pedig az adszorbens fajlagos felülete (m^2/g). A kiértékeléshez egy Excel számolótáblát használunk, melyet a gyakorlatvezető mutat be.

5. Ábrázolja közös koordináta rendszerben a pH – felületi töltés diagramokat, értelmezze és állapítsa meg az adszorbens nulla töltéspontját! (A titrálási adatok értékeléséhez lehetőség van a kettősréteg modellek alkalmazására is egy illesztő program használatával, a gyakorlatvezető segítségével)

316. Szolok koaguláció-sebességének vizsgálata

Feladat: *Ezüst-klorid szol előállítása és koagulációjának vizsgálata. Elektrolitok és polimerek hatásának elemzése a koaguláció sebességére. Az ún. vegyértékszabály igazolása.*

Irodalom:

D. J. Shaw: Bevezetés a kolloid- és felületi kémiába, Műszaki Könyvkiadó 1986

P. W. Atkins: Fizikai Kémia III., Nemzeti Tankönyvkiadó, 2002

Elméleti alapok

Koagulációnak nevezzük a szoloknak azt állapotváltozását, amely során a primer részecskék nagyobb halmazokká (koagulum, aggregátum) egyesülnek.



A folyamat egyszerű bimolekulás kinetikával jellemezhető:

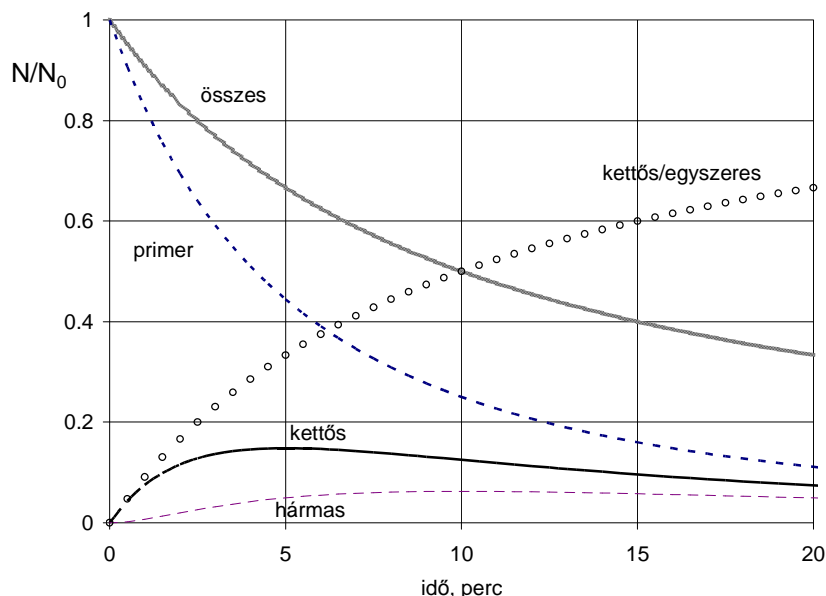
$$-\frac{dN}{dt} = k N^2 \quad (316-1)$$

Ahol N (db/térfogat) a részecskék koncentrációja, k sebességi együttható. Ez az időben lejátszódó folyamat a részecskék ütközésének a gyakoriságától és a részecskék közötti kölcsönhatástól függ. Az ütközések gyakorisága a koncentráción túl a részecskék diffúziósebességétől függ, és ha nincs aktiválási energia igénye a koagulációnak, akkor ez az ún. diffúziógátolt reakció a lehetséges leggyorsabb folyamat. A koaguláció aktiválási energiáját a liofób kolloidok stabilitásának ún. DLVO elmélete értelmezi, a részecskék közötti vonzó és taszító hatások alapján. Ez az elmélet tisztán elektrosztatikus és sikeresen értelmezi az elektrolitokkal történő koaguláltatás (aktiválási energia csökkenés) esetét (kisózás). Ilyenkor ellentétes töltésű ionok, az ún. ható ionok árnyékolják a kolloid részecskék saját töltését. A levezetés azt mutatja, hogy a kolloid részecskével ellentétes töltésű ionok koaguláltató képessége a töltésüktől (z , vegyértéküktől) függ, z^{-6} szerint nő (Hardy-Schulze vegyérték szabály).

Az (316-1) egyenlet integrálása alapján az összes részecskék számának csökkenése (Smoluchowski elmélet alapján), ha N_0 a kezdeti részecskeszám:

$$N = \frac{N_0}{1 + kN_0t} \quad (316-2)$$

Az összes részecske kezdetben az egyszeres primer részecskéket jelenti, majd a koagulációval megjelennek a kettős (duplett), hármas (triplett) stb. részecskék, így az önállóan mozgó részecskék száma csökken (316-1 ábra).



316-1. ábra. A normalizált részecskeszám, N változása a koaguláció előrehaladtával. N_0 a kezdeti részecskeszám. A koaguláció felezési ideje $T_{1/2}=10$ perc.

Széles körben alkalmazott módszer a koaguláció nyomon követésére a turbiditás, τ időbeli változásának mérése. Az adott fény hullámhossznál (λ) nem abszorbeáló, kis részecskék (Rayleigh tartomány, átmérő $< \lambda/10$) esetében a mintán áthaladó fény gyengülése, a látszólagos abszorbancia, a minta zavarossága (turbiditása, más szóval fényszórása) miatt lép fel. Az áthaladó fény erősségét (nem túl nagy koncentrációknál) a Lambert-törvény írja le:

$$I = I_0 e^{-\tau x} \quad (316-3)$$

Ahol I_0 , I a fény intenzitása a küvetába való belépéskor, illetve áthaladáskor, x a fény útja a mintában. Az egyik nehézséget az jelentheti, hogy a turbiditás nem egyenletesen változik a koaguláció során. Ahhoz, hogy a (316-2) egyenletet a turbiditás-változásra átírhassuk, ismerni kell a részecske szórásai sajátosságait. Egy adott diszperzió turbiditása a részecske koncentrációjával (N) és térfogatának négyzetével (V^2) arányos (Rayleigh tartomány). A látszólagos abszorbancia:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \lg e^{\tau x} = \tau x = \text{konst} V^2 N \quad (316-4)$$

Ha a szol koncentrációja nem változik (nem képződik, nem tűnik el), akkor ezt a sűrűséggel osztva c (g/ml)/ ρ (g/ml) az egységnyi térfogatban lévő összes részecske térfogatát kapjuk NV , ami nem más, mint a térfogattört, $\phi = NV$. Mivel a részecskeszám és az átlagos részecsketérfogat szorzata állandó, ezért a koaguláció során, a méret növekedésének az önálló részecskék számának csökkenésével kell járnia. Ahogyan azt a 316-1 ábra is mutatja. Az NV szorzat állandóságából következik, behelyettesítve a 316-4 egyenletbe, hogy a turbiditás arányos az átlagos részecsketérfogattal illetve fordítva arányos a részecskeszámmal:

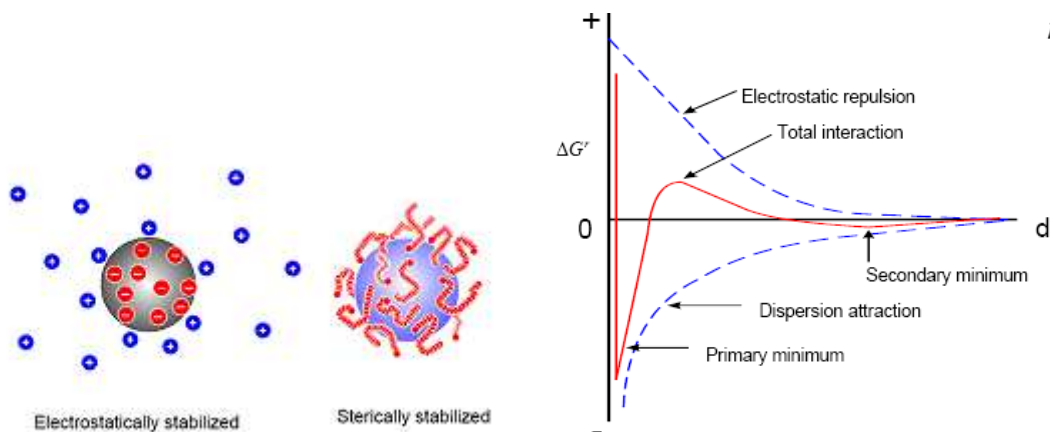
$$\lg \frac{I_0}{I} = \text{konst} V = \text{konst} \frac{1}{N} \quad (316-5)$$

A (316-1) és (316-5) egyenlet összevetésével látható, hogy a turbiditás időben nő, mert a nagyobb részecskék jobban szórják a fényt.

$$\frac{d\tau}{dt} = \frac{d \text{konst}}{dt} = \frac{0 \times N - \frac{dN}{dt} \text{konst}}{N^2} = -\text{konst} \frac{1}{N^2} \frac{dN}{dt} \quad (316-6)$$

A koaguláció kezdetén, még csak dublett részecskék képződnek az így mért sebesség megfelel az 1. es folyamatnak. A turbiditás ekkor a dublett és primer részecskék arányát tükrözve változik (316-1 ábra). A k sebességi állandó a turbiditás ~ idő függés kezdeti szakaszából *meredekség/tengelymetszet* meghatározható. A tengelymetszettel (τ_0) való osztás azért szükséges, hogy a különböző kiindulási koncentrációjú (NV) szolok koagulációs sebességeit össze tudjuk hasonlítani.

A liofób kolloidokat, szolokat elektrosztatikusan és sztérikusan stabilizálhatjuk (kinetikailag).



316-2. ábra. Liofób kolloidok stabilizálásának módjai, és az energia diagram.

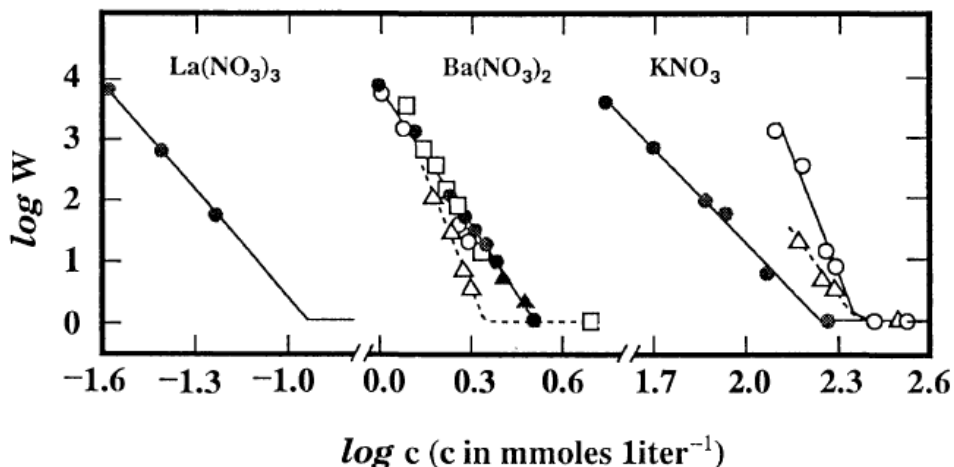


FIG. 13.10 Plot of $\log W$ versus $\log c$ for AgI sols of five different particle sizes coagulated with the electrolytes shown. The mean particle radii in the different sols are filled circles, 52.0 nm; open circles, 22.5 nm; squares, 53.5 nm; filled triangles, 65.0 nm; and open triangles, 158.0 nm. (Redrawn with permission from H. Reerink and J. Th. G. Overbeek, *Discuss. Faraday Soc.*, 18, 74 (1954).)

316-3. ábra. Elektrolit oldatok koncentrációjának növekedésének hatása a stabilitási hányadosra.

A kolloid stabilitását a stabilitási aránnyal jellemezhetjük, amely a diffúzió gátolt (nagy elektrolit-koncentrációknál, tasztítás nélküli) gyors koaguláció és a stabilizált kolloidban zajló, „lassú” koaguláció sebességei együtthatóinak az aránya:

$$W = \frac{k_D}{k_I} \quad (316-7)$$

A stabilitási arány az eredő kölcsönhatási energia maximumának értékétől függ. Ha valamilyen adalékolás hatására ez a maximum megszűnik, akkor elérjük a gyors koagulációt. Ekkor a koagulációs sebesség maximális, illetve a stabilitási arány $W=1$ (316-3 ábra). Ez az ún. kritikus koaguláltató koncentráció.

Otthon előre elvégzendő feladatok

- A fényszórás alapelveinek áttekintése, a Rayleigh szórás felelevenítése.
- A homogén másodrendű folyamatok kinetikai egyenlete és megoldása.
- A mérési adatok feldolgozásához alkalmas táblázat elkészítése valamely táblázatkezelő programmal.

A gyakorlat leírása

Szükséges anyagok:

0,005 mol dm⁻³ koncentrációjú AgNO₃ oldat

0,005 mol dm⁻³ koncentrációjú KCl oldat

1 mol dm⁻³ koncentrációjú KNO₃ oldat, 0,05 mol dm⁻³ koncentrációjú Ca(NO₃)₂ oldat és

0,01 mol dm⁻³ koncentrációjú Al(NO₃)₃ oldat

0,05 mol dm⁻³ poli-vinilalkohol oldat

Ioncserélt víz

Szükséges eszközök:

Cary 3 spektrofotométer

automata pipetták

analitikai mérleg

termosztátok

A mérési feladat

Készítsen 5-5 cm³ A és B jelzésű oldatokat az alábbi táblázatok alapján. Kezdje az első sorozattal. Az összetevőket közvetlenül a mérés előtt öntse össze a megadott sorrendben (!), és mérje az időt stopperrel is. A méréseket Cary 3 spektrofotométerrel végezze a készülékhez mellékelte használati utasítás szerint.

1. sorozat

	összeöntés	A oldat bemes ml			B oldat bemes ml	
		PVA 0.05 %	Cl ⁻ 0.005 M	viz	Ag ⁺ 0.005 M	viz
1	B az A-ba és vissza	0	1	4	1	4
2	B az A-ba és vissza	1	1	3	1	4
3	B az A-ba és vissza	0.1	1	3.9	1	4
4	B az A-ba és vissza		1.1	3.9	0.9	4.1
5	A a B-be és vissza		0.95	4.05	1.05	3.95
6	A a B-be és vissza		0.9	4.1	1.1	3.9

Mérje a **T%** ~**idő** értékeket, és ábrázolja azokat.

Mérés során a következő beállításokat alkalmazza: Dwell Time: 2s; Cycle Time: 1 min; Stop Time: 15 min

2. sorozat

	összeöntés	A oldat			B oldat	
		KNO ₃ 1 M	Cl ⁻ 0.005 M	viz	Ag ⁺ 0.005 M	viz
1	B az A-ba es vissza	0.1	1	3.9	1	4
2	B az A-ba es vissza	0.2	1	3.8	1	4
3	B az A-ba es vissza	0.4	1	3.6	1	4
4	B az A-ba es vissza	1	1	3	1	4
5	B az A-ba es vissza	2	1	2	1	4
6	B az A-ba es vissza	4	1	0	1	4

Mérje, majd ábrázolja az **Abs~idő** függvényt.

Mérés során a következő beállításokat alkalmazza: Dwell Time: 0 s; Cycle Time: 0,2 min;

Stop Time: 5 min

3.sorozat

	összeöntés	A oldat			B oldat	
		Ca(NO ₃) ₂ 0.05 M	Cl ⁻ 0.005 M	viz	Ag ⁺ 0.005 M	viz
1	B az A-ba es vissza	0.1	1	3.9	1	4
2	B az A-ba es vissza	0.2	1	3.8	1	4
3	B az A-ba es vissza	0.4	1	3.6	1	4
4	B az A-ba es vissza	1	1	3	1	4
5	B az A-ba es vissza	2	1	2	1	4
6	B az A-ba es vissza	4	1	0	1	4

Mérje meg, majd ábrázolja az **Abs~idő** függvényt. A beállítások megegyeznek az előzővel.

4.sorozat

	összeöntés	A oldat			B oldat	
		Al(NO ₃) ₃ 0.01 M	Cl ⁻ 0.005 M	viz	Ag ⁺ 0.005 M	viz
1	B az A-ba es vissza	0.1	1	3.9	1	4
2	B az A-ba es vissza	0.2	1	3.8	1	4
3	B az A-ba es vissza	0.4	1	3.6	1	4
4	B az A-ba es vissza	1	1	3	1	4
5	B az A-ba es vissza	2	1	2	1	4
6	B az A-ba es vissza	4	1	0	1	4

Mérje meg, majd ábrázolja az **Abs~idő** függvényt. A beállítások megegyeznek az előzővel.

Kiértékelés:

1./ Az első sorozat esetében a $T\% \sim idő$ görbék szemrevételezése alapján hasonlítsa össze a szol stabilitásokat a különböző összetételeknél. Értelmezze a megfigyelést.

2./ Az elektrolit hatás vizsgálatánál a kinetikai görbék kezdeti lineáris szakaszára illesztett egyenesek meredekségéből és tengelymetszetéből határozza meg a koaguláció sebességi állandóját a különböző összetételeknél. (A másodrendű sebességi állandó a spektrofotométer programjával is számítható). Ábrázolja a $-\lg k \sim \lg c_{\text{elektrolit}}$ függvényeket egy diagramon, ahogyan az irodalmi példa (316-3. ábra) mutatja. Hasonlítsa össze a koaguláltató

koncentrációkat a különböző vegyértékű ható ionokra a görbék töréspontjai vagy valamilyen azonos sebességi állandónál. Az így meghatározott kritikus koaguláló értékeket írja fel

$$1 : \frac{1}{2^x} : \frac{1}{3^y} \text{ alakban.} \quad (316-8)$$

Adja meg x és y értékeit. Értelmezze az eredményt.

Felhasznált irodalom

1. KLTE Fizikai Kémiai Tanszékének Munkaközössége: Fizikai-kémiai laboratóriumi gyakorlatok; egyetemi jegyzet, Tankönyvkiadó, Budapest, 1981.
2. P.W. Atkins: Fizikai Kémia I-III. (6.kiadás) Nemzeti Tankönyvkiadó Bp. 2002.
3. Farkas József, Kaposi Olivér, Mihályi László, Mika József, Riedel Miklós: Bevezetés a fizikai kémiai mérésekbe, Tankönyvkiadó, Budapest, 1988