



# *Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlat II.*

**Egyetemi jegyzet kémia BSc, gyógyszerész és  
környezettudomány BSc szakos hallgatók számára**

**Összeállította:**

***A Fizikai Kémiai Tanszék munkaközössége***

**Szerkesztette:**

***Dr. Ósz Katalin és Dr. Bényei Attila***

Javított kiadás, 2015

Debreceni Egyetem  
Tudományegyetemi Karok  
Fizikai Kémiai Tanszék

DEBRECENI EGYETEM  
TUDOMÁNYEGYETEMI KAROK  
FIZIKAI KÉMIAI TANSZÉK

# FIZIKAI KÉMIA LABORATÓRIUMI GYAKORLAT II.

Egyetemi jegyzet kémia BSc,  
gyógyszerész és környezettudomány BSc szakos hallgatók számára

Összeállította  
A FIZIKAI KÉMIAI TANSZÉK MUNKAKÖZÖSSÉGE

Szerkesztette:  
DR. ÓSZ KATALIN – DR. BÉNYEI ATTILA

Debreceni Egyetemi Kiadó  
Debrecen University Press  
2010

Lektor:  
DR. HAJÓSNÉ DR. SZIKSZAY ÉVA

ISBN 978 963 473 317 1

© Dr. Ósz Katalin, Dr. Bényei Attila  
© 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  
10-400

# Tartalomjegyzék

<b>Bevezetés</b>	<b>1</b>
<b>Anyagi állandók, termodinamikai mennyiségek meghatározása</b>	<b>3</b>
201. Égési entalpia meghatározása bomba vízkaloriméterben	4
202. Termodinamikai alapmennyiségek meghatározása galvánelem elektromotoros erejének mérésével	12
203. Parciális moláris térfogatok meghatározása kétkomponensű rendszerben	18
204. Folyadékok gőznyomásának mérése, párolgáshő és párolgási entrópia számítása	27
205. Redoxipotenciálok meghatározása potenciometriás titrálásból	33
206. Az ionok független vándorlására vonatkozó Kohlraush-törvény igazolása	40
207. Aktivitási együttható meghatározása koncentrációs galvánelem vizsgálatával	45
208. Diffúziós együttható meghatározása rétegződési módszerrel	52
209. A trisz(oxaláto)vas(III) komplexion fotokémiai bomlásának tanulmányozása	59
210. Indikátor $pK$ -értékeknek a meghatározása	68
211. Egyensúlyi állandó meghatározása megoszlás mérésével	76
212. Gyenge sav disszociációs állandójának meghatározása	83
213. Amfolitok disszociációs viszonyainak tanulmányozása	89
214. Komplexionok lépcsőzetes képződésének vizsgálata	95
<b>A reakciókinetikai mérésekről</b>	<b>103</b>
215. Kalmopirin bomlásának kinetikája	104
216. A szacharóz savkatalizált hidrolízisének kinetikai vizsgálata	114
217. Az észterhidrolízis kinetikájának tanulmányozása	121
218. Aktiválási energia meghatározása	127
219. A jodid-perszulfát reakció kinetikai vizsgálata	134



## Bevezetés

A *Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlat I. (Bevezetés a fizikai kémiai mérésekbe)* című kurzuson a hallgatók már megismerkedtek a laboratóriumi munka részlépéseivel. Ezek közül a legfontosabbak:

- a.) a feladat megjelölése,
- b.) az adott probléma megoldására legmegfelelőbb módszer(ek) kiválasztása,
- c.) a szükséges eszközök, anyagok beszerzése, és azok mérésre kész állapotba helyezése,
- d.) a mérések elvégzése,
- e.) a mérési adatokból az adott feladat által megkívánt származtatott értékek, eredmények kiszámolása,
- f.) a kísérleti és a származtatott adatok kritikus elemzése és összevetése a szakirodalom vonatkozó megállapításaival.

Az a-c. pontokban foglaltakkal kapcsolatban a gyakorlat viszonylag kötött, ugyanis:

- a.) a félév során elvégzendő feladatokat és azok sorrendjét a gyakorlatvezetők jelölik ki,
- b.) a jelen jegyzetben leírt kísérleti útmutató tartalmazza az alkalmazandó módszert, de néhány esetben említjük az alternatív mérési módszereket is.
- c.) a Tanszék biztosítja a szükséges kísérleti felszerelést, bár azok összeszerelése esetenként a hallgatóra vár. Ez valószínűleg nem okoz majd nehézséget, hiszen az eszközöknek a többsége már ismert a korábbi kurzusból (*Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlat I.*).

Kapcsolódva a d.) ponthoz: a méréseket a hallgatók önállóan végzik, de csak akkor kezdhetnek hozzá, ha:

- a félév elején részt vettek munka-, tűz- és balesetvédelmi oktatáson,
- a felkészültségük megfelelő. Ez utóbbiról többféleképpen kell számot adni:
  - 1.) Tükröződnie kell a felkészülésnek a jegyzőkönyv otthon elkészítendő részében. Ebben ismertetni kell a mérési feladat elvi alapjait, a feladattal kapcsolatos összefüggéseket, az alkalmazandó módszer lényegét. Fel kell tüntetni a használni kívánt műszer elvét kifejező vázlatot, kapcsolási rajzot is hasonló részletességgel, mint ahogyan pl. a *„Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlat I.”* jegyzet tartalmazza (a műszerek kezelési utasítását a laboratóriumban az adott készülék mellett találják meg). Vázolni kell a mérés, számítás menetét, a lehetséges táblázatok, grafikonok tervét. Amennyiben a leírás otthon elvégzendő számítási feladatot is kijelöl, akkor annak részletes bemutatása is szükséges.
  - 2.) Óra eleji zárthelyi dolgozatok, szóbeli referálások révén is meggyőződhet a gyakorlatvezető a tananyag elsajátításáról. Az „Ellenőrző kérdések” fejezetekben megadott szempontok, valamint számítási feladatok révén a hallgató otthon, önállóan is ellenőrizheti a tudását.

A felkészüléshez nem elegendő csak a jegyzet vonatkozó részeinek elolvasása. Feltétlenül javasolt az egyes gyakorlatokhoz megadott irodalmak, nevezetesen *Dr. Póta György: Fizikai kémia gyógyszerészhallgatók számára (Debreceni Egyetem, 2006)* c. tankönyve megfelelő fejezeteinek, valamint azon *internetes honlapok*nak a tanulmányozása, melyek tartalmazzák a hasonló tárgykörű, de más hazai vagy külföldi egyetemeken készült útmutatókat. Bővebb forrás az elméleti tudnivalóhoz: *P.W. Atkins, Fizikai kémia I-III. (Nemzeti tankönyvkiadó, Budapest 2002)*. Ajánljuk a wikipedia (<http://hu.wikipedia.org/wiki/Kezd%C5%91lap>) vonatkozó oldalait és a hivatkozások között felsorolt honlapokat.

A jegyzőkönyvnek tartalmaznia kell az elvégzett munka pontos leírását, a megfelelő táblázatokba csoportosított mérési adatokat, valamint az abból származtatott értékeket. Ez utóbbiakhoz vezető utat, azaz a mellékszámításokat is közölni kell. A *Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlat I.* című jegyzet „Általános tudnivalók” fejezetében felsorolt, a jegyzőkönyv vezetésével, az adatok feldolgozásával kapcsolatos ismeretekre ismételten nem térünk ki, azok figyelembe vételét a jelen kurzus során is elvárjuk.

A jegyzőkönyv lényeges része a kísérleti és származtatott értékek szöveges értékelése, a diszkusszió. Ennek keretében röviden célszerű összefoglalni, hogy mi volt a vizsgált rendszer és a meghatározandó mennyiség, milyen módszert alkalmaztunk, mi lett a végeredmény (mérőszám és mértékegység.), milyen más hasznos mérési eredmény született (pl. ismeretlen oldat koncentrációja) és meg kell megállapítani, hogy az eredmény elfogadható-e az eddigi ismeretek, irodalmi adatok alapján (kézikönyvekben vagy az interneten elérhető számadat pontos hivatkozással), illetve mivel magyarázhatók az esetleges eltérések. Meg kell említeni, ha a mérés során váratlan jelenséget tapasztaltunk (pl. színváltozás). Meg kell becsülni a mérés pontosságát, és az eredményt annak megfelelően kell megadni.

A laboratóriumi gyakorlat érdemjegye a zárthelyi dolgozatokra, a jegyzőkönyvekre és a szóbeli referálásokra adott jegyekből tevődik össze, de a hallgató gyakorlati készsége, önállósága és a munkához való viszonya is része az értékelésnek. A félév során összefoglaló, több gyakorlat anyagát átölelő zárthelyi dolgozatok írására is sor kerül. Mindezekről, valamint a laboratóriumi rendről és a munka-, tűz- és balesetvédelmi tudnivalókról részletes tájékoztatót kapnak a hallgatók a félév elején.

Eredményes munkát kívánunk!

A szerkesztők ezúton is köszönetet mondanak Dr. Hajósné Dr. Szikszay Éva lektornak igen alapos munkájáért, valamint értékes megjegyzéseiért.

Debrecen, 2008 november 10.

## Anyagi állandók, termodinamikai mennyiségek meghatározása

A termodinamika a folyamatokat kísérő hő- és energiaváltozásokkal foglalkozó tudományág. Mivel a kiindulópontjai általában függetlenek a vizsgált anyag szerkezetétől, ezért a megállapításai is általánosak. A klasszikus, axiomatikus termodinamika az atom- és molekulafogalom bevezetése nélkül is tárgyalható. A termodinamika egyértelműen megszabja a folyamatok lehetőségét és kereteit, a termodinamika főtételei olyan alapvető megállapítások, amiknek érvényességét mindig feltételezzük. A termodinamikában különös jelentősége van az égéshők ismeretének. A 102-es gyakorlaton megismerkedtünk a kalorimetria alapjaival, míg a 201-es gyakorlaton ismeretlen anyag égéshőjét határozzuk meg, és kiszámítjuk az égési entalpiát. A 202-es gyakorlat arra szolgáltat példát, hogy termodinamikai alapon egymástól látszólag távoli jelenségek között található összefüggést: Meghatározzuk egy reakciót követő entalpia-, szabadentalpia- és entrópiaváltozást galvánelem elektromotoros erejének mérésével.

Ahhoz, hogy a termodinamikai függvények számértékét meghatározzuk, nagyon fontos az anyagi állandók ismerete. A 203-as gyakorlaton parciális moláris térfogatot határozunk meg sűrűségméréssel, és itt támaszkodunk a 101-es gyakorlaton tanultakra. A 203-as gyakorlat hozzásegít a legfontosabb parciális moláris mennyiség, a kémiai potenciál lényegének és tulajdonságainak megértéséhez. Ezt a mennyiséget koncentrációs galvánelem elektromotoros erejének mérésével a 207-es gyakorlaton határozzuk meg egy rendszerben. A galvánelemek és az elektrolízis jelenségével már megismerkedtünk a 110., 113., illetve 108. gyakorlaton. A termodinamika központi fogalma az egyensúly. Az egyensúlyi állandó megállapítása minden esetben a koncentrációk meghatározását jelenti, és így minden koncentráció-meghatározási módszer alkalmazható egyensúlyi állandók számítására is. Spektrofotometriás módszert – amivel a 104-es gyakorlaton ismerkedtünk meg – használunk a 210-es és 211-es mérés során. Ez utóbbi esetben több kapcsolt egyensúlyt követünk, sav-bázis egyensúlyokat vizsgálunk konduktometriásan a 212-es, potenciometriásan a 213-as gyakorlaton, míg a 214-es gyakorlaton ugyancsak potenciometriás módszerrel fémkomplexek képződésének egyensúlyi viszonyait tanulmányozzuk. A konduktometria alapjaival a 103. és 114., a pH-méréssel a 106. és a 116. gyakorlaton ismerkedtünk meg. Egyensúlyi állandót – redoxipotenciált – a 205-ös gyakorlaton titrálással határozunk meg. Az ionok független vándorlásának törvényét a 206-os gyakorlaton demonstráljuk, és diffúziós együtthatót Schlieren-módszerrel (azaz rétegződési módszerrel) mérünk a 208-as gyakorlaton. A 118. gyakorlaton megismertük a desztillálás alapjait, és a 204. gyakorlaton a fizikai kémiai ismeretek bővülésével párolgáshőt és párolgási entalpiát határozunk meg. A 209-es gyakorlat során pedig a fotokémia alapjait fogjuk megismerni.

Az aktivitásokkal kifejezett, dimenziómentes termodinamikai állandók meghatározása nem célja a jelen gyakorlatoknak. A primer mérési eredményekből a megfelelő összefüggések alkalmazásával az egyensúlyi állandót és egyéb végeredményeket a megfelelő dimenziójú mennyiségekként kapjuk.

## 201. Égési entalpia meghatározása bomba vízkaloriméterben

*Elvégzendő feladat:* Vízkaloriméter hőkapacitásának és vízértékének meghatározása benzooesav elégetésével, majd ismeretlen szerves anyag égési entalpiájának meghatározása.

### **Irodalom:**

Dr. Póta György: Fizikai kémia gyógyszerészhallgatók számára, Kossuth Egyetemi Kiadó, 3.6. fejezet

<http://www.chem.hope.edu/~polik/Chem345-1997/calorimetry/bombcalorimetry1.html>

<http://www.science.uwaterloo.ca/~cchieh/cact/c120/calorimetry.html>

<http://physchem.ox.ac.uk/~hmc/tlab/experiments/201.html>

Kalorimetria szimuláció: <http://web.umn.edu/~gbert/animation2.html>

Dr. Csongor Józsefné, Dr. Horváthné Dr. Csajbók Éva, Dr. Kathó Ágnes: Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlat I. (Bevezetés a fizikai kémiai mérésekbe), 102. gyakorlat

## **Elméleti alapok**

**FIGYELEM:** A gyakorlat során  $C_v$  az állandó térfogatra vonatkozó hőkapacitást,  $C_{v\text{ víz}}$  a kaloriméterben lévő víz hőkapacitását,  $c_v$  pedig a víz fajlagos hőkapacitását jelöli. Ügyeljen, hogy ne keverje össze ezeket a jelöléseket!

A kalorimetria különböző kémiai és fizikai átalakulásokat kísérő hőeffektusok (átalakulási hő) mérésével foglalkozik. Ahhoz, hogy egy folyamatot kalorimetriásan tanulmányozni lehessen, a következő feltételeknek kell teljesülniük:

- A folyamat (reakció) kaloriméterben is lejátszható legyen.
- Teljesen vagy ismert mértékben menjen végbe a folyamat az adott körülmények között.
- Ne menjenek végbe ellenőrizhetetlen mellékfolyamatok.
- A folyamat elég gyors legyen.

Ezeknek a követelményeknek leginkább az égési folyamatok tesznek eleget. A különböző anyagok égési entalpiájának vagy égéshőjének (az anyag adott mennyiségének tökéletes égésekor felszabaduló hőmennyiségnek) az ismerete mind elméleti szempontból (entalpiaszámítások, képződéshők meghatározása), mind gyakorlati szempontból (tüzelőanyagok égéshőjének, tápanyagok kalóriatartalmának meghatározása) jelentős. Az

egységnyi tömegű (1,000 g) anyag égésekor felszabaduló hő a fajlagos-, az egységnyi anyagmennyiségű (1 mol) anyag égésekor felszabaduló a moláris égéshő. Mértékegysége: kJ/g, illetve kJ/mol.

Az égéshőt kaloriméterben mérjük. A kaloriméter környezetétől elszigetelt berendezés, melyben a folyamatokat kísérő  $Q$  hő valamilyen jól mérhető változást, pl.  $\Delta T$  hőmérsékletváltozást (nemizotermikus vagy adiabatikus kaloriméter), halmazállapot-változást (izotermikus kaloriméter) stb. okoz. A gyakorlaton használt vízkaloriméter a nemizotermikus kaloriméterek csoportjába tartozik. A kaloriméterrel közölt  $Q$  hőmennyiséget (jelen esetben egy szerves anyag égésekor felszabaduló hőt) a környezettől adiabatikusan elszigetelt víz (és természetesen a kaloriméter alkatrészei) veszi fel. Ennek hatására a víz hőmérséklete  $T_1$ -ről  $T_2$ -re nő. A kísérletileg meghatározott  $\Delta T$  hőmérsékletváltozásból az (201-1) összefüggés segítségével számíthatjuk ki az égés során keletkezett hőt:

$$Q = C \cdot \Delta T \quad (201-1)$$

A (201-1) egyenletben  $C$  a kaloriméter hőkapacitása, vagyis az a hőmennyiség, amely ahhoz szükséges, hogy a kaloriméter hőmérsékletét  $1,0\text{ }^\circ\text{C}$ -kal ( $1,0\text{ K}$ -nel) növeljük. Attól függően, hogy az égés milyen körülmények között játszódott le,  $C$  az állandó térfogathoz ( $C_v$ ) illetve

állandó nyomáshoz ( $C_p$ ) tartozó hőkapacitás, vagyis  $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$  és  $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ . Az

összefüggés a kaloriméterek tökéletesen adiabatikus működését tételezi fel, ekkor igaz, hogy az észlelt hőmérsékletváltozás teljes egészében a közölt hőtől származik. A valóságban a környezettel való hőcsere nem küszöbölhető ki teljesen, így a közölt hő egy része vezetés, áramlás vagy sugárzás útján a környezetbe távozik.

Állandó térfogat esetén az egyenletben szereplő  $C_v$  a kaloriméter teljes hőkapacitása és feltételezzük, hogy ez additíven tevődik össze (201-2) a kaloriméterbe öntött víz  $C_{\text{víz}}$  hőkapacitásából és a kaloriméter edény, valamint a vízbe merülő egyéb alkatrészek (hőmérő, keverő)  $C_k$  hőkapacitásából: a  $C_{\text{víz}}$  hőkapacitás tagot a kaloriméterben lévő víz tömegének ( $m_v$ ) és fajlagos hőkapacitásának ( $c_v$ ) ismeretében számíthatjuk ki ((201-3) egyenlet).

$$C_v = C_{\text{víz}} + C_k \quad (201-2)$$

$$C_{\text{víz}} = m_v \cdot c_v \quad (201-3)$$

A kaloriméter melegedő részeinek  $C_k$  hőkapacitását a kaloriméter ún. vízértékével ( $C_m$ ) is szokás jellemezni. Valamely test **vízértéke** azt a **grammokban kifejezett vízmennyiséget** jelenti, amelynek  $1,0\text{ }^\circ\text{C}$ -kal való felmelegítéséhez ugyanakkora hőmennyiség szükséges, mint a szóban forgó test  $1,0\text{ }^\circ\text{C}$ -kal történő felmelegítéséhez (azaz hőkapacitásuk egyenlő):

$$C_m \cdot c_v = C_k; \quad \text{más formában: } C_m = \frac{C_k}{c_v} \quad (201-4)$$

A fentiek értelmében nyilvánvaló, hogy míg a hőkapacitás mértékegysége kJ/K, a fajlagos hőkapacitásé (fajhőjé)  $\text{kJ K}^{-1} \text{g}^{-1}$ , a vízérték mértékegysége pedig g.

**A kalorimetriás mérések két fő részből állnak:**

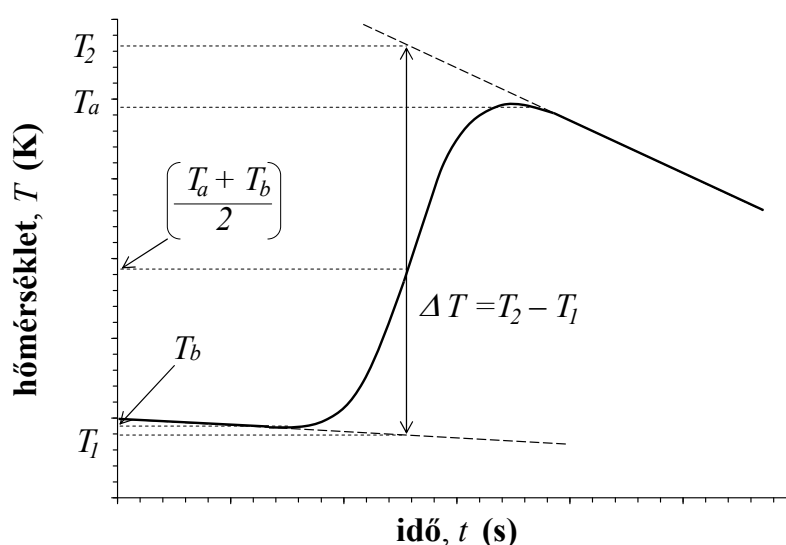
### 1. A kaloriméter hőkapacitásának meghatározása

A kaloriméter hőkapacitását leggyakrabban úgy határozzuk meg, hogy a kaloriméterrel ismert mennyiségű  $Q_1$  hőt közlünk, mérjük az okozott  $\Delta T_1$  hőmérsékletváltozást, s a (201-1) összefüggés segítségével számítjuk ki a  $C$ -t. Ezt megtehetjük kaloriferrel amikor is ismert feszültségű elektromos áramot kapcsolunk adott ideig egy ismert ellenállásra, ezt a módszert alkalmaztuk a 102. gyakorlaton. A másik módszer ismert tömegű, ismert égéshőjű anyag (általában benzooesav vagy szacharóz) égetése közben bekövetkező hőmérsékletváltozás mérése.  $C$  és a bemért víz tömegének ismeretében meghatározzuk a  $C_v$  és  $C_m$  mennyiségeket.

### 2. Az ismeretlen hőmennyiség meghatározása

A kaloriméterben most az ismeretlen,  $Q_2$  hőmennyiség felszabadulásával járó folyamat során bekövetkező  $\Delta T_2$  hőmérsékletváltozást mérjük és a számolást a fordított irányba végezzük el. Mivel az előző mérésből  $C_m$  már ismert, a bemért víz  $m_{v2}$  tömege és  $\Delta T_2$  ismeretében  $Q_2 = C_{v2} \cdot \Delta T_2$  összefüggésből  $Q_2$  kiszámítható, ahol  $C_{v2}$  a kaloriméter ebben a kísérletben tapasztalható hőkapacitása,  $C_{v2} = c_v \cdot (C_m + m_{v2})$ .

A környezettel való hőcserét az ismert grafikus módszerrel (201-1. ábra) vesszük figyelembe, és meghatározzuk a  $\Delta T$  hőmérsékletváltozást. (A grafikon szerkesztését részletesebben lásd a 102. számú gyakorlatnál.)



**201-1. ábra:**

A kaloriméter és a környezet közötti hőcsere figyelembevételének grafikus módszere

## Otthon előre elvégzendő feladatok:

- Számolja ki, mennyi a  $C_6H_6O$  összegképletű vegyület  $25\text{ }^\circ\text{C}$ -ra és állandó térfogatra vonatkozó moláris égéshője, ha az állandó nyomásra vonatkozó moláris égéshő értéke  $3053\text{ kJ/mol}$  és minden gázt ideális gáznak tekintünk.
- Ismétlje át a kaloriméter és a környezet közötti hőcsere figyelembevételének grafikus módszerét (Dr. Csongor Józsefné, Dr. Horváthné Dr. Csajbók Éva, Dr. Kathó Ágnes: Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlat I. (Bevezetés a fizikai kémiai mérésekbe), 102. gyakorlat).

## A gyakorlat leírása

### Szükséges anyagok, eszközök:

kaloriméter

kaloriméter-bomba

digitális hőmérő

mérőhenger ( $1000\text{ cm}^3$  térfogatú)

pasztillaprés

vékony volfrámdrót

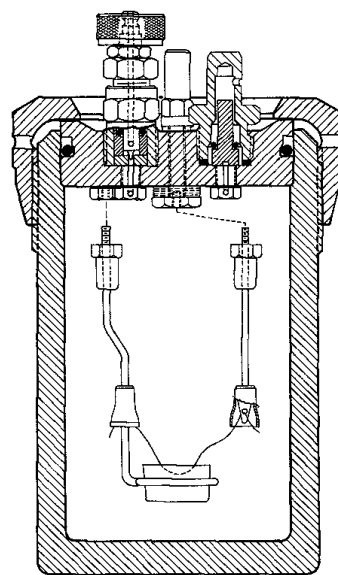
benzoésav

ismeretlen (sztearinsav, fahéjsav, szalicilsav, palmitinsav stb.)

stopperóra

### 1. feladat: A kaloriméter vízértékének a meghatározása

A kaloriméter vízértékét benzoésav, mint hőközlő anyag elégetésével határozza meg. Az égetést Berthelot-Mahler-féle kaloriméter-bombában végzi. Ez egy különleges acélból készült, nyomásálló, kb.  $300\text{ cm}^3$  űrtartalmú edény, melyre a bombafejet hollandi anyával, tömítőgumi segítségével hermetikusan szoríthatja rá. A bombafejen található a gázbeeresztő (egy irányban működő) szelep, a villáskulccsal nyitható-zárható gázkieresztő szelep, valamint egy elektromosan szigetelt elektródkivezetés. A gázbeeresztőhöz és az elektródkivezetéshez csatlakoztatjuk a gyújtófeszültséget, amely



**201-2. ábra:**  
A kaloriméter bomba  
vázlatos rajza

az elégetendő anyagból készült pasztillán átvezetett drót felizzításával biztosítja az égés megindítását. Az égés tökéletessé tételéhez és a mellékreakciók kizárásához a kaloriméter-bombát 20-30 bar (2-3 MPa) nyomású oxigénnel kell megtölteni.

Készítsen a benzooesavból egy kb. 0,8-1,0 g tömegű pasztillát a pasztillaprés segítségével. Mérje meg annak a vékony volfrámdrótnak a tömegét analitikai mérlegen 0,1 mg (tized milligramm, 0,0001 g) pontossággal ( $m_d$ ), amellyel a tablettát fogja az elektródokhoz kötni. Kösse át a tablettát a mért tömegű volfrámdróttal, majd mérje le együttes tömegüket szintén 0,1 mg pontossággal ( $m_\delta$ ). A két tömeg különbsége ( $m_\delta - m_d$ ) a tablettát tömege ( $m_t$ ). Töltsön a bombába kb. 1 cm<sup>3</sup> vizet az égés során keletkező vízgőz kondenzálásának elősegítésére. Kösse a pasztillát a volfrámdrót segítségével a két elektród közé, majd a bombafejet helyezze óvatosan a bombába és a hollandi anyával zárja le a bombát. (A továbbiakban ügyeljen a bomba mozgatására, mert a pasztilla könnyen leeshet.) Nyissa ki a gázkivezető szelepet, és az oxigénpalackból – reduktoron, nyomásmérőn, gázbeeresztő szelepen át – vezessen kevés oxigént a bombán keresztül, hogy a bombában lévő nitrogént kiűzze. Ezután zárja el a kivezető szelepet és addig engedjen a bombába oxigént, amíg a nyomásmérő 20-30 bar nyomást nem jelez. **(A bomba töltését csak a gyakorlatvezető ellenőrzése mellett végezheti!)** Helyezze óvatosan a bombát a kaloriméterbe. A szobahőmérsékleten tartott ioncserélt vízből annyi (ismert térfogatú, kb. 1500-2000 cm<sup>3</sup>) vizet töltsön a kaloriméterbe, hogy az a bombát ellepje, de az elektromos áram bevezetésére szolgáló csatlakozók ne legyenek a víz alatt. Kapcsolja ezekhez a gyújtóvezeték két pólusát, ügyelve arra, hogy csak az elektromos csatlakozók álljanak ki a vízből. (A víz térfogatát elegendő mérőhengerrel megmérni, tömegét térfogata és az 1,0 g/cm<sup>3</sup>-nek vett sűrűsége alapján lehet kiszámolni. Pontosabb mérést végezhetünk, ha közvetlenül a bemért víz tömegét mérjük meg.) Helyezze a digitális hőmérő érzékelőjét a kaloriméterbe úgy, hogy az teljesen a vízbe merüljön. Kapcsolja a gyújtóvezeték a gyújtókészülék segítségével lámpaellenálláson és nyitott kapcsológombon keresztül a hálózatra (220 V váltóáram), majd indítsa el a keverőt.

**FIGYELEM:** A mérés során a stoppert nem kell leállítani és újraindítani az egyes szakaszok határában.

A keverő megindítása után 5-8 percen keresztül percenként olvassa le a víz hőmérsékletét (előszakasz), majd a gyújtógomb erőteljes lenyomásával és lenyomva tartásával indítsa be az égést. Az égés megindulását fél-egy percen belüli gyors hőmérsékletemelkedés jelzi. A gomb megnyomásától kezdődően félpercenként olvassa le, és jegyezze fel a hőmérsékletet. Azt követően, hogy a kaloriméterben lévő víz átvette a bomba hőmérsékletét, még 10 percen keresztül kísérje figyelemmel a hőmérséklet változását percenkénti leolvasással (utószakasz). A mérés végeztével szedje szét a kalorimétert, a gázkivezető szelep nyitásával engedje le a nyomást, majd a bombafej lecsavarása után győződjön meg arról, hogy a tablettát és a drót elégett-e.

A számításokhoz szükséges  $\Delta T$ -t grafikusan határozza meg (201-1. ábra). A kaloriméter vízártékének ( $C_m$ ) számításához használja fel a bemért víz tömegét ( $m_v$ ) és fajlagos hőkapacitását ( $4,187 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ), a benzoésav tömegét ( $m_t$ ) és égéshőjét (állandó térfogaton:  $-26493 \text{ J/g}$ ), valamint a volfrámdrót tömegét ( $m_d$ ) és égéshőjét (állandó térfogaton:  $-4544 \text{ J/g}$ ).

## 2. feladat: Ismeretlen anyag állandó térfogatra vonatkozó égéshőjének meghatározása

Ismételje meg az 1. feladatban leírt kalorimetriás mérést az ismeretlen szerves anyagból készült pasztillával is. A mért adatok ( $\Delta T$ ,  $C_m$ ,  $C_v$ ,  $m_t$ ,  $m_d$ ) felhasználásával számolja ki az ismeretlen anyag állandó térfogatra vonatkozó fajlagos égéshőjét, majd – a moláris tömeg ismeretében, amely fel van tüntetve az ismeretlent tartalmazó vegyszeres üvegen – az ismeretlen szerves anyag moláris égéshőjét ( $\Delta U_\epsilon$ ).

## 3. feladat: Az ismeretlen anyag állandó nyomásra vonatkozó moláris égéshőjének számítása

A kaloriméter-bomba állandó térfogatú edény, ezért az ebben való égetéskor felszabaduló hő a termodinamika I. főtétele értelmében egyenlő a folyamat belsőenergia-változásával:

$$Q_v = \Delta U_\epsilon \quad (201-5)$$

Az állandó térfogatra és az állandó nyomásra vonatkozó égéshők (az égési reakció belsőenergia-változása, illetve entalpiaváltozása) csak abban a térfogati munkában különböznek egymástól, amelyet a reakció során a rendszer végezne, ha az égés állandó külső nyomáson menne végbe. Az égési entalpia számítása:

$$\Delta H_\epsilon = \Delta U_\epsilon - w_{\text{térf.}} \quad (201-6)$$

A  $w_{\text{térf.}}$  térfogati munka kiszámítása szempontjából jó közelítéssel elegendő csak az égési folyamatban szereplő gázalakú anyagok (az oxigén és a szén-dioxid) térfogatváltozását figyelembe venni:

$$w_{\text{térf.}} = -(p \cdot \Delta V) \quad (201-7)$$

A gázokat ideális gáznak feltételezve a  $\Delta V$  térfogatváltozást az általános gáztörvény alapján a következő formában adhatjuk meg:

$$\Delta V = \frac{\Delta n \cdot R \cdot T}{p} \quad (201-8)$$

Ebből a térfogati munka kiszámolható a (201-9) egyenlet segítségével:

$$w_{\text{térf.}} = -(\Delta n \cdot R \cdot T) \quad (201-9)$$

ahol  $\Delta n$  az égési reakcióban a gázalakú termékek anyagmennyiségében bekövetkező változás ( $n_{\text{szén-dioxid}} - n_{\text{oxigén}}$ ),  $R$  az egyetemes gázállandó ( $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ),  $T$  a szobahőmérsékletnek megfelelő abszolút hőmérséklet K-ben megadva.

Az állandó nyomásra vonatkozó moláris égéshő ( $\Delta H_e$ ) kiszámításához kérdezze meg a gyakorlatvezetőtől vagy a technikustól az ismeretlen vegyület összegképletét, írja fel a szerves vegyület égési reakcióegyenletét, az oxigéngáz és a szén-dioxidgáz sztöchiometriai együtthatója ismeretében számolja ki  $\Delta n$ -t, majd az (201-9) egyenlet alapján  $w_{\text{térf.}}$  értékét, és a 2. feladatban meghatározott állandó térfogatra vonatkozó moláris égéshő értékéből ( $\Delta U_e$ ) a (201-6) összefüggésnek megfelelően számolja ki az égési entalpiát ( $\Delta H_e$ ).

## Ellenőrző kérdések

### Elméleti kérdések:

1. A kalorimetria alapjai. Termokémiai egyenletek.
2. A kaloriméterek főbb típusai, a vízkaloriméter rövid jellemzése.
3. A vízérték fogalma és meghatározásának lényege.
4. Az állandó nyomásra és állandó térfogatra vonatkozó moláris égéshő fogalma és átszámítása.
5. Az égéshő fogalma, kísérleti meghatározása, gyakorlati jelentősége.

### Számítási feladatok:

1. A benzoésav ( $C_7H_6O_2$ ) 25 °C-ra és állandó térfogatra vonatkozó moláris égéshője:  $-3230 \text{ kJ/mol}$ . Számolja ki az állandó nyomásra vonatkozó moláris égéshőt.
2. Mennyi annak a kaloriméternek a vízértéke, amellyel 16330 J hőt közölve a benne lévő 2000 g tömegű víz hőmérséklete 1,50 °C-kal emelkedett meg? (A víz fajhője:  $4,187 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ .)
3. Egy 500 g vízértékű, 1500 g vizet (fajhője:  $4,187 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ) tartalmazó vízkaloriméterben 0,5000 g ismeretlen anyagot és 0,0100 g vasdrótot (égéshője:  $-6808 \text{ J/g}$ ) elégetve 2,00 °C hőmérsékletemelkedést mértünk. Mennyi az ismeretlen anyag állandó térfogatra vonatkozó fajlagos égéshője?

## 202. Termodinamikai alapmennyiségek meghatározása galvánelem elektromotoros erejének mérésével

**Elvégzendő feladat:** *Reakcióentalpia, -entrópia és mólhő meghatározása galvánelem elektromotoros erejének különböző hőmérsékleteken történő mérésével.*

### **Irodalom:**

Dr. Póta György: Fizikai kémia gyógyszerészhallgatók számára, Kossuth Egyetemi Kiadó, 9.2. fejezet

<http://phys.chem.elte.hu/tanarlab/meres/aff/aff1.htm>

Dr. Csongor Józsefné, Dr. Horváthné Dr. Csajbók Éva, Dr. Kathó Ágnes: Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlat I. (Bevezetés a fizikai kémiai mérésekbe), 110. és 113. gyakorlat

### **Elméleti alapok**

Egy galvánelem elektromotoros erejét az alábbi megfontolásokkal számíthatjuk ki: A galvánelem, mint rendszer,  $\Delta U$  belső energiájának (reverzibilis) megváltozása a rendszerrel közölt  $q$  hőmennyiség és a  $w$  munkavégzés összege:

$$\Delta U = q + w \quad (201-1)$$

Az első tag ( $q$ ) állandó hőmérsékleten  $q = T \cdot \Delta_r S$ , a másikkal kapcsolatban tételezzük fel, hogy csak térfogati munkából és a rendszeren végzett elektromos munkából áll, azaz állandó nyomáson  $w = -(p \cdot \Delta V) + w_{\text{elektromos}}$ . Így, behelyettesítéssel és átrendezéssel azt kapjuk, hogy állandó nyomáson és hőmérsékleten:

$$w_{\text{elektromos}} = \Delta U_{T,p} - T \cdot \Delta_r S + p \cdot \Delta V = \Delta_r G \quad (202-2)$$

ahol  $\Delta U_{T,p}$ ,  $\Delta_r S$  és  $\Delta_r G$  rendre a rendszer belsőenergia-, entrópia- és szabadentalpia-változása. Hacsak a külső  $R$  ellenállás nem zérus (nem rövidzár), a  $V$  feszültségmérő valamekkora, nem zérus  $U$  feszültséget jelez: ezt nevezzük a galvánelem *kapocsfeszültségének*. Ha a külső terhelés elhanyagolható (mind  $R$ , mind pedig a feszültségmérő belső ellenállása is elegendően nagy) és a galvánelem minden része egyensúlyban van, akkor a feszültségmérőn mérhető feszültséget az elem *elektromotoros erejének* nevezzük, melynek jelölése  $E_{\text{cell}}$ . A rendszer által végzett elektromos munka a fenti galvánelem esetében egyszerűen számítható: legyen az  $R$  ellenállás elegendően nagy, hogy  $U$  és  $E_{\text{cell}}$  ne különbözzenek számottevően (és így a rendszer egyensúlyinak legyen tekinthető); folyjon  $I$  áram az ellenálláson, vagyis  $\Delta t$  idő alatt

haladjon át  $Q = I \cdot \Delta t$  töltés; ekkor az ellenállásban  $\Delta E_{cell} \cdot I \cdot \Delta t = \Delta E \cdot Q = -w_{elektromos}$  hő fejlődik (ennyi elektromos munka alakul hővé). 1 mol anyag elreagálásakor a külső körön  $Q = z \cdot F$  töltés halad át, ahol  $F$  a Faraday-állandó ( $F = 96485 \text{ C/mol}$ ), azaz egy mol elektron töltésének abszolút értéke, és  $z$  a folyamatban részt vevő elektronok sztöchiometriai száma. Mindezeket figyelembe véve, a (201-2) egyenlet az alábbi alakba írható át:

$$\Delta_r G = -z \cdot F \cdot E_{cell} \quad (202-3)$$

ahol  $\Delta_r G$  az elemekben lejátszódó kémiai reakció szabadentalpia-változása,  $E_{cell}$  pedig a cellareakció potenciálja.

A (202-3) egyenlet szerint a cella elektromotoros ereje egyenesen arányos a cellareakció szabadentalpia-változásával; ezen egyenlet birtokában valamely redoxireakció  $(\Delta_r G)_{T,p}$  szabadentalpia-változása igen egyszerűen meghatározható a megfelelő galvánelem elektromotoros erejének mérésével. További termodinamikai mennyiségek ( $\Delta_r H$  és  $\Delta_r S$ ) is számíthatóak az elektromotoros erő hőmérsékletfüggésének a mérésével az alábbi egyenletek alapján:

$$\Delta_r S = - \left( \frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_p = z \cdot F \cdot \left( \frac{\partial E_{cell}}{\partial T} \right)_p \quad (202-4)$$

$$\Delta_r H = -(z \cdot F \cdot E_{cell}) + z \cdot F \cdot T \cdot \left( \frac{\partial E_{cell}}{\partial T} \right)_p \quad (202-5)$$

A Kirchhoff-tétel szerint a reakcióban a moláris hőkapacitás-változása az elektródreakció potenciáljának hőmérséklet szerinti második deriváltjával arányos:

$$\Delta_r c_p = z \cdot F \cdot T \cdot \left( \frac{\partial^2 E_{cell}}{\partial T^2} \right)_p \quad (202-6)$$

Tehát ha a galvánelem  $E_{cell}$  elektromotoros erejének hőmérsékletfüggését empirikusan az

$$E_{cell} = a + b \cdot T + c \cdot T^2 \quad (202-7)$$

alakban tételezzük fel, akkor legalább három különböző hőmérsékleten megmérve az elektromotoros erőt, meghatározhatjuk a  $\Delta_r S$ ,  $\Delta_r H$  és  $\Delta_r c_p$  mennyiségeket.

Mivel a reakciókat kísérő hőmérséklet- illetve fajlagos hőkapacitás-változás különösen híg oldatokban nagyon kicsi, ezért a galvánelem elektromotoros erejének mérése különböző hőmérsékleteken a hagyományos kalorimetria helyett alternatív mérési módszer is lehet.

### Otthon előre elvégzendő feladat:

- Ha a galvánelem elektromotoros erejének a hőmérsékletfüggését  $E_{cell} = a + b \cdot T + c \cdot T^2$  alakban feltételezzük, számolja ki az  $a$ ,  $b$  és  $c$  értékét, ha három különböző hőmérsékleten a következő elektromotoros erőket mérték:

$$T_1 = 30 \text{ °C-on } E_1 = 1188 \text{ mV}$$

$$T_2 = 40 \text{ °C-on } E_2 = 1167 \text{ mV}$$

$$T_3 = 55 \text{ °C-on } E_3 = 1154 \text{ mV}$$

## A gyakorlat leírása

### Szükséges anyagok, eszközök:

Weston-elem

Zn-elektrod

Pt-elektrod

termosztát

agar-agaros áramkulcs

feszültségmérő

banándugók, vezetékek

$K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $K_4[Fe(CN)_6]$  és  $ZnSO_4$ -oldat

### 1. feladat: A mérőműszer kalibrálása Weston-féle elemmel

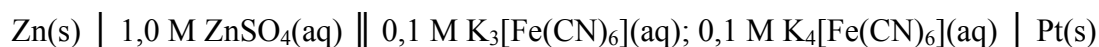
Mérje meg a Weston-elem feszültségét és kalibrálja a készüléket. A mérőműszer kezeléséhez ismétlje át a „Dr. Csongor Józsefné, Dr. Horváthné Dr. Csajbók Éva, Dr. Kathó Ágnes: Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlat I.” jegyzet 110. gyakorlatát.

**202-1. táblázat:** A mérőműszer kalibrációja Weston-féle elemre

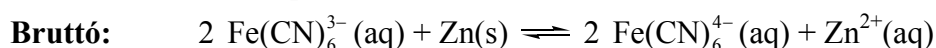
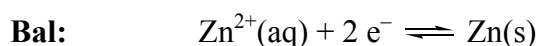
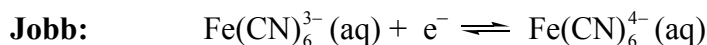
Weston-elem leolvasott elektromotoros ereje: $E_{leolvasott}$ (mV)	Weston-elemen feltüntetett, várt elektromotoros erő: $E_{várt}$ (mV)	Korrektíós faktor: $K_f = E_{várt} - E_{leolvasott}$ (mV)

## 2. feladat: Az elektromotoros erő meghatározása

Állítsa össze a következő galvánelemet:



Itt  $\mid$  fázishatárokat jelöl,  $\parallel$  pedig a két oldat közötti membránt. Az elemben lejátszódó cellareakciók:



A galvánelem összeállításához mérjen be a mérőcella egyik részébe  $20,0 \text{ cm}^3$   $1,0 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $\text{ZnSO}_4$ -oldatot, a másik részébe  $10,0\text{-}10,0 \text{ cm}^3$   $0,1 \text{ mol/dm}^3$   $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , illetve  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -oldatot. Ez utóbbi két oldatot keverje össze. Az első oldatba merítse bele a Zn-pálcát, az utóbbiba pedig a Pt-lemezt. Lehetséges, hogy a mérőcella térfogata kisebb, ekkor csak  $5,0\text{-}5,0 \text{ cm}^3$   $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  és  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -oldatot mérjen be.

A két oldatot telített KCl-os agar-agaros U-csővel kösse össze. Ehhez készítsen agar-agar kocsonyát úgy, hogy 3-4 szál (amennyi ki van adva a tálcán) agar-agar felold  $5 \text{ cm}^3$  telített KCl-oldatban, és az oldatot melegíti (de nem forralja.). Gumicső és fecskendő segítségével szívja fel az agar-agar oldatot az U-csőbe, ügyelve, hogy buborék ne képződjék, majd hagyja megdermedni. Az ily módon készített sóhidat egyszerűen belemártja a két összekötendő oldatba.

A termosztátot állítsa be kb.  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ -ra, és mérje meg az elektromotoros erőt úgy, hogy megvárja, amíg állandó értéket nem kap. A kapott értéket a 2. táblázatba jegyezze fel. Írja fel a hőmérséklet pontos értékét is (ez a termosztát hőmérőjéről leolvasható). Végezze el a mérést kb.  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , kb.  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  és kb.  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  hőmérsékleten is. A valós feszültségértékek megadásához használja az 1. feladatban meghatározott  $K_f$  korrekciós faktor értéket:

$$E_{\text{tényleges}} = E_{\text{leolvasott}} + K_f \quad (202-8)$$

**202-2. táblázat:** Az elektromotoros erő hőmérsékletfüggésének mérése

	$t \text{ (}^\circ\text{C)}$	$T \text{ (K)}$	$E_{\text{leolvasott}} \text{ (mV)}$	$E_{\text{tényleges}} \text{ (mV)}$	$E_{\text{tényleges}} \text{ (V)}$
(1)					
(2)-(3)					
(4)					

**3. feladat: A termodinamikai paraméterek kiszámítása**

Oldja meg az

$$E_1 = a + bT_1 + cT_1^2$$

$$E_2 = a + bT_2 + cT_2^2$$

$$E_3 = a + bT_3 + cT_3^2$$

lineáris egyenletrendszer  $a$ ,  $b$ , és  $c$  ismeretlenre. A számításokhoz három  $E$ - $T$  adatként használjon. A kapott  $a$ ,  $b$ , és  $c$  állandók ismeretében vesse össze a negyedik hőmérsékleten mért, illetve számított elektromotoros erő értéket.

Számolja ki a gyakorlatvezető által megadott hőmérsékleten az elektromotoros erő hőmérséklet szerinti első (202-9) és második (202-10) deriváltját (a (202-7) egyenlet hőmérséklet szerinti első, illetve második deriváltja).

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = b + 2 \cdot c \cdot T \quad (202-9)$$

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial T^2}\right)_p = 2 \cdot c \quad (202-10)$$

Számolja ki a reakció mólhőváltozását, valamint az entrópia-, entalpia- és szabadentalpia-változást a (202-3)-(202-6) egyenletek felhasználásával.

## Ellenőrző kérdések

### Elméleti kérdések:

1. Elektrodok típusai. Galvánelem elektromotoros ereje.
2. Cellareakciók felírásának szabályai.
3. A Nernst-egyenlet.
4. Elektrodreakció potenciáljának hőmérsékletfüggése.

### Számítási feladatok:

1. Adott a következő galvánelem:



valamint a következő standard elektródpotenciál értékek ( $T = 298,1 \text{ K}$  hőmérsékleten):

Elektrodreakció	$\varepsilon^0$ (V)
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,799
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,337

- a) Írja fel a bruttó reakcióegyenletet.
  - b) Melyik elektród az anód, és melyik a katód?
  - c) Számolja ki a reakció  $\Delta_r G$  szabadentalpia-változását.
2. Empirikusan a galvánelem e.m.e.-nek a hőmérsékletfüggését  $E = a + b \cdot T + c \cdot T^2$  alakban feltételezzük. Adja meg az elektromotoros erő hőmérséklet szerinti első és második deriváltját  $t = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ -on, ha  $a = 1,426 \text{ V}$ ;  $b = -6,046 \cdot 10^{-3} \text{ V/K}$  és  $c = 1,079 \cdot 10^{-5} \text{ V/K}^2$ .
  3. Számolja ki, hogy mekkora a reakció entalpia-, illetve entrópiaváltozása a következő galvánelem esetén:



ha  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -on  $a = 1,216 \text{ V}$ ;  $b = -6,836 \cdot 10^{-3} \text{ V/K}$  és  $c = 1,066 \cdot 10^{-5} \text{ V/K}^2$ .

## **203. Parciális moláris térfogatok meghatározása kétkomponensű rendszerben**

*Elvégzendő feladat:* Parciális moláris térfogatok meghatározása biner elegyek sűrűségének a mérésével.

### **Irodalom:**

Dr. Póta György: Fizikai kémia gyógyszerészhallgatók számára, Kossuth Egyetemi Kiadó, 6.3. fejezet

<http://www.sci.u-szeged.hu/physchem/altkem/k002/suruseg.htm>

<http://www.agronomy.lsu.edu/courses/agro2051/density.pdf>

<http://phys.chem.elte.hu/tanarlab/meres/ketkomp/ketkomp.htm>

<http://edu.chem.tue.nl/6K130/Download%20Informatie/Oefening7.2.doc>

Dr. Csongor Józsefné, Dr. Horváthné Dr. Csajbók Éva, Dr. Kathó Ágnes: Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlat I. (Bevezetés a fizikai kémiai mérésekbe), 101. gyakorlat

### **Elméleti alapok**

A parciális moláris mennyiségek közül a legfontosabb a kémiai potenciál, vagyis a parciális moláris szabadentalpia. Ideális elegyek esetén egy  $Y$  extenzív mennyiség (pl. térfogat vagy entalpia) additív módon adódik össze a tiszta komponensek megfelelő mennyiségeiből. Reális elegyekre definiálhatjuk az  $\bar{Y}_i$  parciális moláris mennyiséget, ahol:

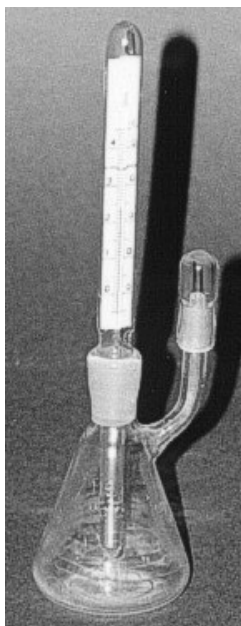
$$\bar{Y}_i = \left( \frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} \quad (203-1)$$

és így

$$Y = \sum_i n_i \cdot \bar{Y}_i \quad (203-2)$$

A gyakorlat során megvizsgáljuk a sűrűség változását az összetétel (móltört) függvényében kétkomponensű rendszerben. Az összetételből és a sűrűségből ki tudjuk számolni a móltérfogatot, és adott koncentrációnál meghatározzuk a parciális moláris térfogatokat.

A folyadékok sűrűségének meghatározása leggyakrabban areométerrel, Mohr-Westphal mérleggel vagy piknométer segítségével történhet. A piknométer jó minőségű üvegből készült,



203-1. ábra:

Egy piknométer képe

becsiszolt dugóval zárható, hőmérővel ellátott, kis önsúlyú edény. Legfontosabb tulajdonsága, hogy gondos és szabályszerű feltöltés esetén a beletöltött folyadék térfogata nagy pontossággal mindig azonos (203-1. ábra).

Ha tehát megmérjük a száraz, üres piknométer ( $m^p$ ) és az ismert sűrűségű folyadékkal (pl. desztillált vízzel) töltött piknométer tömegét ( $m_{\text{víz}}^p$ ), a különbségből és a víz ismert sűrűségéből ( $\rho_{\text{víz}}$ ) ki tudjuk számolni a piknométer pontos térfogatát ( $V^p$ ):

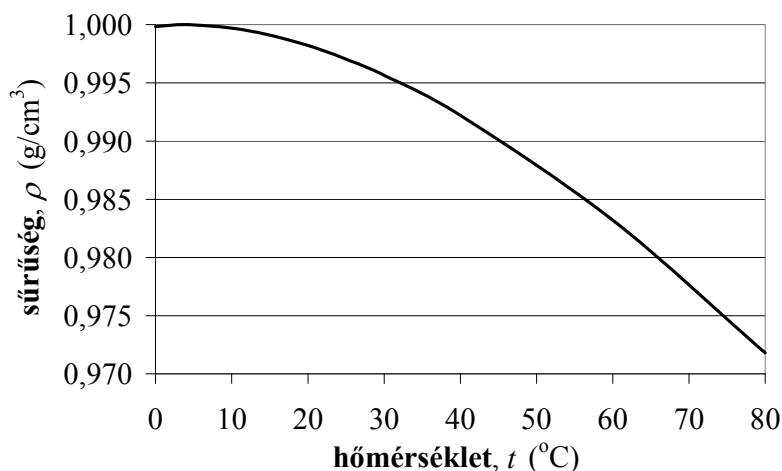
$$V^p = \frac{m_{\text{víz}}^p}{\rho_{\text{víz}}} = \frac{m_{\text{víz}}^p - m^p}{\rho_{\text{víz}}} \quad (203-3)$$

Az üres és az ismeretlen sűrűségű folyadékkal töltött piknométer tömegéből egy ismeretlen folyadék sűrűségét is kiszámíthatjuk:

$$\rho_x = \frac{m_x}{m_{\text{víz}}} \cdot \rho_{\text{víz}} \quad (203-4)$$

ahol  $\rho_x$  és  $\rho_{\text{víz}}$  az ismeretlen, illetve a víz sűrűsége,  $m_x$  és  $m_{\text{víz}}$  a piknométerbe öntött ismeretlen, illetve víz tömege. Ezzel a módszerrel a térfogatmérést a jóval pontosabb tömegmérésre tudtuk visszavezetni. Az abszolút sűrűség meghatározásához mind a tömeget, mind a térfogatot közvetlenül kellene mérnünk, de a térfogat meghatározása gázoknál vagy akár szilárd anyagoknál is problémás lehet. Ahhoz, hogy a mi mérésünk megfelelően pontos legyen, a tömegmérés pontosságán kívül gondosan ügyelni kell a következőkre is:

- Kezdetben a piknométernek teljesen tisztának és *száraznak* kell lennie.
- A folyadékkal töltött piknométernek *buborékmentesnek* kell lenni.
- A piknométert a kapilláris zárókupakjának levétele után színültig kell tölteni, majd a csiszolt dugót *hirtelen* beledugni úgy, hogy egy kevés folyadék a kapillárison át kifröccsenjen. A kapilláris kupakját visszatéve a piknométer *külsejét szűrőpapírral gondosan le kell itatni, és teljesen szárazra törölni.*
- A folyadékok *hőmérsékletének* minden méréskor azonosnak kell lenni az ismert sűrűségűnek tekintett víz hőmérsékletével.



**203-2. ábra:**

A víz sűrűségének a változása a hőmérséklettel

Hőmérséklet (°C)	Sűrűség (g/cm <sup>3</sup> )
15	0,9991026
16	0,9989460
17	0,9987779
18	0,9985986
19	0,9984082
20	0,9982071
21	0,9979955
22	0,9977735
23	0,9975415
24	0,9972995
25	0,9970479
26	0,9967867
27	0,9965162
28	0,9962365

**203-1. táblázat:**

A víz sűrűsége különböző hőmérsékleteken (szobahőmérséklet körül).

A gyakorlat során két különböző oldószer kívánt mennyiségeinek összemérésével pontosan ismert összetételű (móltörtű) folyadékelegyet készítünk, piknométeres módszerrel mérjük ezek és a tiszta oldószer sűrűségét, és adott összetételnél meghatározzuk a parciális moláris térfogatokat.

**Otthon előre elvégzendő feladatok:**

- Frissítse fel az ismereteit a lineáris interpolálásról.
- A gyakorlat előtt (pl. előző héten) érdeklődjön meg a technikustól vagy a gyakorlatvezetőtől, hogy mi lesz a *B* komponens (tisztá metanol, tiszta *i*-propanol, vagy glicerin vizes oldata). Ha metanollal vagy *i*-propanollal fog dolgozni, akkor a moláris tömeg (*M*) és a megfelelő sűrűség ( $\rho_{\text{metanol}} = 0,791 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{i\text{-propanol}} = 0,785 \text{ g/cm}^3$ ) értéket felhasználva számítsa ki, hogy *A*(víz) és *B* milyen térfogatait kell összemérni ( $\text{cm}^3$ -es pontossággal), hogy  $25\text{-}25 \text{ cm}^3$ , *B*-re nézve közelítőleg 0,2, 0,8, illetve két további, a gyakorlatvezető által az előző héten megadott móltörtű elegyeket készíthessen. **Az  $x_B = 0,2$  móltörtű elegy esetén írja le a számítás menetét részletesen!** A számításhoz tekintse úgy, hogy az elegy térfogata ( $V_{\text{elegy}}$ ) a két komponens térfogatának összegeként adódik. Bár a térfogat nem additív mennyiség, ez a közelítés azért alkalmazható, mert az elegyek tényleges móltörtjeit a pontosabban mérhető tömegei alapján határozzuk meg. Vegye figyelembe azt is, hogy biner elegy esetében az *A* anyagra és a *B* anyagra vonatkozó móltört összege eggyel egyenlő ( $x_A + x_B = 1$ ), ahol

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}, \text{ illetve } x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (203-5)$$

(*n* a mólok számát jelöli). A számítás egyik módját  $x_A = 0,1$  esetén mutatjuk be:

1. Számítsa ki  $n_A = 0,1$  mol *A* komponens és  $n_B = 0,9$  mol *B* komponens térfogatát ( $V_1$  és  $V_2$ ).
2. Adja össze ezt a két térfogatot ( $V^*$ ), amely egy *A*-ra nézve  $x_A = 0,1$  móltörtű elegy térfogatát adja meg.
3. Aránypárral számítsa ki, hogy  $V_1$ -et, illetve  $V_2$ -t milyen mértékben kell növelni (vagy csökkenteni), hogy  $V_{\text{elegy}} = 25 \text{ cm}^3$  legyen.

Előfordulhat, hogy a *B* komponens maga is vizes oldat. Ennek pontos koncentrációját és sűrűségét a technikus megadja. Ebben az esetben 1,0, 2,0, 5,0 és 10,0  $\text{cm}^3$  vizet kell bemérni, majd hozzáadni rendre 24,0, 22,0, 20,0, illetve 15,0  $\text{cm}^3$  glicerin-oldatot. Ha ezt a *B* komponenst kapja, akkor számolja ki a móltörtöket ezekre az elegyekre. (Ha pl. a *B* komponens 87 %-os glicerin-oldat, annak sűrűsége  $1,40 \text{ g/cm}^3$ ; a glicerin móltömege:  $M_{\text{glicerin}} = 92,09 \text{ g/mol}$ .)

**203-2. táblázat:** A megfelelő összetételű elegyek készítéséhez használt térfogatok

*A* komponens: víz

$M_A = 18,01 \text{ g/mol}$

$\rho_A = 1,0 \text{ g/cm}^3$

*B* komponens: .....

$M_B = \dots\dots\dots \text{ g/mol}$

$\rho_B = \dots\dots\dots \text{ g/cm}^3$

	$x_B$	$x_A$	$V_B (\text{cm}^3)$	$V_A (\text{cm}^3)$
(1)				
(2)-(3)				
(4)				

## A gyakorlat leírása

**FIGYELEM:** A szerves oldószert (metanolt vagy *i*-propanolt) is tartalmazó maradékot a megfelelő hulladék gyűjtőbe tegye! A mosogatáshoz kikészített technikai acetont ne öntse ki a csapba, hanem mindig öntse vissza a folyadéküvegbe, és használja újra! Lehetőség szerint ne lélegezze be az oldószer gőzöket!

### Szükséges anyagok, eszközök:

piknométer  
4 db. csiszolatos Erlenmeyer-lombik dugóval  
mérőhengerek (25 cm<sup>3</sup> térfogatú)  
analitikai mérleg  
hőmérő

### **1. feladat: Az elegyek elkészítése és pontos koncentrációjuk meghatározása tömegméréssel**

Számozzon meg és digitális analitikai mérlegen mérjen le 4 db. tiszta, száraz, csiszolt dugós Erlenmeyer-lombikot dugóval együtt ( $m_0$ ), *mg pontossággal*. Ügyeljen arra, hogy a dugókat a mérések során ne keverje össze, ezért ezeket is célszerű megszámozni.

**203-3. táblázat:** Az elkészített elegyek pontos összetételének a számolása

	Üres lombik tömege $m_0$ (g)	lombik + <i>A</i> komp. $m_A^*$ (g)	lombik + <i>A</i> komp. + <i>B</i> komp. $m_B^*$ (g)	$(m_A^* - m_0)$ $m_A$ (g)	$(m_B^* - m_A^*)$ $m_B$ (g)	$\left(\frac{m_A}{M_A}\right)$ $n_A$ (mol)	$\left(\frac{m_B}{M_B}\right)$ $n_B$ (mol)	$\left(\frac{n_B}{n_A + n_B}\right)$ $x_B$
(1)								
(2)-(3)								
(4)								

Mindegyikbe mérje be mérőhengerrel az *A* komponens kiszámított mennyiségeit. Ismét mérje meg analitikai mérlegen a 4 lombik tömegét ( $m_A^*$ ) dugóval együtt.

A lombikokba most mérje be a másik mérőhengerrel a *B* komponens megfelelő mennyiségeit. Ismét mérje meg a lombikok tömegét analitikai mérlegen ( $m_B^*$ ), dugóval.

Az elegyeket homogenizálja és a sűrűségmérésig a csiszolt dugóval lezárva tárolja.

A mért adatokat a 203-3. táblázat megfelelő rovataiba írja be, majd fejezze be a táblázat kitöltését.

## 2. feladat: A piknométer pontos térfogatának a meghatározása

Mérje meg analitikai mérlegben a tiszta, száraz piknométer tömegét ( $m^P$ ). Ha a piknométer nem teljesen száraz, akkor a későbbiekben leírt módon szárítsa ki alaposan.

Töltse meg a piknométert szobahőmérsékletű desztillált vízzel (azaz tiszta  $A$  komponenssel) az előírásoknak megfelelően. Amennyiben olyan piknométert használ, aminek van hőmérője, akkor várja meg, míg a hőmérséklet megállapodik, majd analitikai mérlegben mérje meg a megtöltött piknométer tömegét ( $m_{\text{víz}}^P$ ) *0,1 mg pontossággal*, és jegyezze fel a hőmérsékletet is. Amennyiben a piknométerének nincs hőmérője, olvassa le a labor hőmérsékletét, és tekintse úgy, hogy a laborhőmérséklet megegyezik a víz hőmérsékletével.

A 203-1. táblázatból keresse ki a desztillált víz megfelelő  $T$  hőmérsékletéhez tartozó sűrűségét. Szükség esetén interpoláljon.

Mossa át a piknométert vízzel, majd acetonnal is. **A mosogatóhoz használt technikai acetont ne öntse ki a csapba, hanem öntse vissza az acetonos folyadéküvegbe, és használja nyugodtan a következő mosogatásokhoz is!** Az acetonos öblítés után vízsugárszivattyú vagy hajszárító segítségével teljesen szárítsa ki a piknométert. (Ha hajszárítót használ, akkor utána hagyja lehűlni az üveget!)

A mérési adatokat felhasználva számolja ki a piknométer pontos térfogatát (lásd: (203-3) egyenlet). Ehhez ne a víz körülbelüli  $1,0 \text{ g/cm}^3$ -es sűrűségét, hanem a 203-1. táblázatból kikeresett/interpolált **pontos** sűrűség-értéket használja!

## 3. feladat: Az elegyek sűrűségének meghatározása

Töltse meg a piknométert a tiszta  $B$  komponenssel a leírtak szerint, és – hőmérős piknométer esetén – várja meg, míg a hőmérséklet megállapodik. Amennyiben ennek értéke több, mint  $0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ -kal eltér a 2. feladatban mért értéktől, megfelelő hőmérsékletű vízfürdő segítségével állítsa be a hőmérsékletet ebbe a tartományba.

Mérje meg analitikai mérlegben a  $B$  komponenssel megtöltött, kívül száraz piknométer tömegét ( $m_A^P$ ).

Ürítse ki a piknométert az e célra adott gyűjtőedénybe. Soha ne öntsön szerves oldószert a lefolyóba. Öblítse ki kétszer a piknométert az (1) oldattal (ügyeljen, hogy maradjon elég a piknométer feltöltéséhez), majd töltse fel vele a piknométert. Ellenőrizze, illetve állítsa be a hőmérsékletet, majd mérje meg a piknométer tömegét ( $m_1^P$ ).

Ismételje meg az előző pontokban leírtakat a (2), (3) és (4) számú folyadékeleggyel. Mérési adatait írja a 203-4. táblázatba, majd töltse ki a táblázat többi oszlopát is. Ügyeljen, hogy a móltört értékeket ( $x_B$ ) ne a 203-2. hanem a 203-3. táblázatból írja be, ugyanis ez utóbbiak a pontos koncentrációk.

#### 4. feladat: A moláris térfogatok kiszámítása és a parciális moláris térfogat meghatározása

Mindegyik elegyhez számolja ki az elegyek átlagos (közepes) molekulatömegét ( $M_{\text{átlag}}$ ) a (203-6), illetve móltérfogatát ( $V_e$ ) a (203-7) összefüggés segítségével:

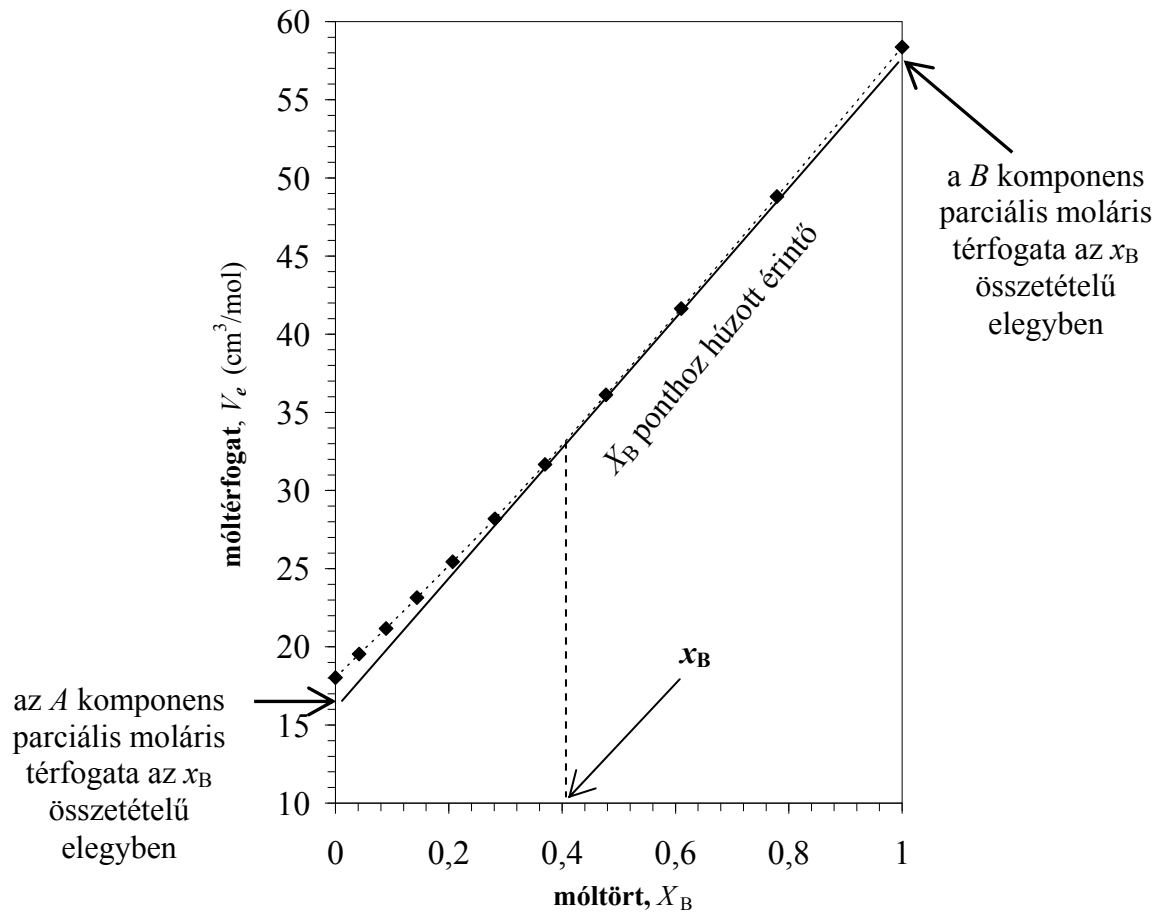
$$M_{\text{átlag}} = x_A \cdot M_A + x_B \cdot M_B = (1 - x_B) \cdot M_A + x_B \cdot M_B \quad (203-6)$$

$$V_e = \frac{M_{\text{átlag}}}{\rho_e} \quad (203-7)$$

Ábrázolja a  $V_e$  értékeket a  $B$  komponens móltörtjének ( $x_B$ ) a függvényében. A 203-2. ábra szerint határozza meg a parciális moláris térfogatokat a gyakorlatvezető által megadott koncentrációnál úgy, hogy a megadott összetételnél illesszen érintőt a mért görbére, és olvassa le az érintő tengelymetszetét  $x_B = 0$ , illetve  $x_B = 1$  móltörtnél; ez adja meg az  $A$ , illetve a  $B$  komponens parciális moláris térfogatát az adott elegyben.

**203-4. táblázat:** A folyadékelegyek sűrűségeinek és moláris térfogatainak a számolása

	$x_B$	Átlagos molekulatömeg $M_{\text{átlag}}$ (g/mol)	Piknométer + folyadék töm. $m_e^p$ (g)	Folyadék tömege $(m_e^p - m^p)$ (g)	Folyadék sűrűsége $\rho_e$ (g/cm <sup>3</sup> )	Moláris térfogat $V_e$ (cm <sup>3</sup> /mol)
(A)	0,000					
(1)-(4)						
(B)	1,000					



203-2. ábra:

Parciális moláris térfogat meghatározása az érintő módszerrel (víz-etanol elegy,  $T = 22\text{ °C}$ )

## Ellenőrző kérdések

### Elméleti kérdések:

1. Adja meg az abszolút és relatív sűrűség definícióját és mértékegységét.
2. Miért függ a sűrűség a hőmérséklettől?
3. Mi a piknométer és a piknométeres sűrűségmérés lényege? Milyen pontossággal mérhetünk analitikai mérlegen?
4. Extenzív és intenzív mennyiségek. Parciális moláris mennyiségek.

### Számítási feladatok:

1. Mennyi az oxigéngáz sűrűsége, ha a hőmérséklete 500 K és a nyomása 0,100 MPa. Az oxigént tekintsük tökéletes gáznak (relatív molekulatömege: 32,0).
2. Szén-tetraklorid és kloroform elegyében a szén-tetraklorid móltörtje 0,123. Mennyi a kloroform móltörtje, és mi az elegy tömeg%-os összetétele? A szén-tetraklorid és a kloroform moláris tömege 154,0 g/mol, illetve 119,5 g/mol.
3. Mekkora lesz a kloroform móltörtje abban a 20,0 °C-os folyadékelegyen, amelyet 12,0 cm<sup>3</sup> kloroform és 12,0 cm<sup>3</sup> szén-tetraklorid összekeverésével készítettünk? A kloroform moláris tömege 119,5 g/mol, sűrűsége 20,0 °C-on 1,499 g/cm<sup>3</sup>, a szén-tetrakloridra pedig ugyanezek a mennyiségek rendre 154,0 g/mol és 1,630 g/cm<sup>3</sup>.

## **204. Folyadékok gőznyomásának mérése, párolgáshő és párolgási entrópia számítása**

*Elvégzendő feladat:* Szerves oldószer tenziójának mérése különböző hőmérsékleteken, és ebből a párolgási entalpia és entrópia meghatározása.

### **Irodalom:**

Dr. Póta György: Fizikai kémia gyógyszerészhallgatók számára, Kossuth Egyetemi Kiadó, 5.1.-5.3. fejezet

<http://phys.chem.elte.hu/tanarlab/meres/goz/goz.htm>

A kísérlet animált bemutatása: <http://web.umr.edu/~gbert/pvap/APvap.html>

<http://biomed.gmecha.com/apparatus.html>

### **Elméleti alapok**

Egy heterogén rendszerben akkor áll fenn egyensúly, ha a nyomás és a hőmérséklet a rendszer minden pontján ugyanakkora, és az egyes komponensek kémiai potenciálja minden fázisban ugyanakkora (de a különböző komponensek kémiai potenciálja egymástól természetesen általában különböző).

Az egykomponensű, kétfázisú heterogén rendszerekre elméleti és gyakorlati szempontból egyaránt fontos példa a tiszta folyadék és telített gőzének egyensúlya. A fázistörvény szerint ennek a rendszernek egy szabadsági foka van, azaz adott hőmérsékleten a folyadék gőze csak egyetlen nyomáson van egyensúlyban a cseppfolyós fázissal (gőznyomás, tenzió), vagy egy adott gőznyomáshoz csak egyetlen egyensúlyi hőmérséklet tartozik.

A gyakorlat során egy egykomponensű, kétfázisú rendszert, azaz egy tiszta folyadék és telített gőzének egyensúlyát vizsgáljuk.

Egyensúlyban a rendszer teljes szabadentalpiája a lehetséges legkisebb értéken (minimumon) van. Ebből következően két fázis csak olyan nyomáson és hőmérsékleten lehet egyensúlyban, ahol a tiszta anyag moláris szabadentalpiája a két fázisban megegyezik. Mint minden egyensúlyra, a fázisegyensúlyra is igaz, hogy az egyensúly hőmérsékletén és nyomásán:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 0 \quad (204-1)$$

A hőmérséklet és nyomás hatását a Clapeyron-egyenlet írja le:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V} \quad (204-2)$$

Ha a gőzöket ideális gázoknak tételezzük fel és a kondenzált fázis térfogata elhanyagolható, a Clausius-Clapeyron-egyenletet kapjuk:

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2} \quad (204-3)$$

Ez az egyensúlyi gőznyomásnak a hőmérséklettel való változását, vagyis a gőznyomásgörbét írja le. A Clausius-Clapeyron-egyenletnek kis hőmérsékletintervallumban való integrálásával (ahol  $\Delta H$  a hőmérséklettől függetlennek tekinthető) a következő egyenlethez jutunk:

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{R \cdot T} + C \quad (204-4)$$

ahol  $C$  egy integrálási állandó.

A  $C$  állandó ismeretére nincs szükség abban az esetben, ha legalább két hőmérsékleten ( $T_0$  és  $T$ ) meghatározzuk a gőznyomást ( $p_0$  és  $p$ ). Ekkor ugyanis a Clausius-Clapeyron-egyenlet integrális alakjába behelyettesítve  $C$ -től független összefüggést nyerünk:

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (204-5)$$

Az  $\ln(p/p_0)$  értékeket  $1/T$  függvényében ábrázolva egy olyan egyenest kapunk, melynek meredeksége  $-\Delta H/R$ . A forráspont ismeretében a párolgási entrópiát is meghatározhatjuk:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_{\text{forráspont}}} \quad (204-6)$$

A forráspont definíció szerint az a hőmérséklet, amelyen a telített gőz nyomása megegyezik a külső légnyomással, amit közvetlen méréssel vagy extrapolálással (pl. az  $\ln(p/p_0) - 1/T$  egyenes x tengellyel való metszéspontjából) határozhatunk meg.

### Otthon előre elvégzendő feladat:

- Ismétlje át, hogyan válthatóak egymásba a különböző, nyomást kifejező mértékegységek. Foglalja ezeket össze egy táblázatban.

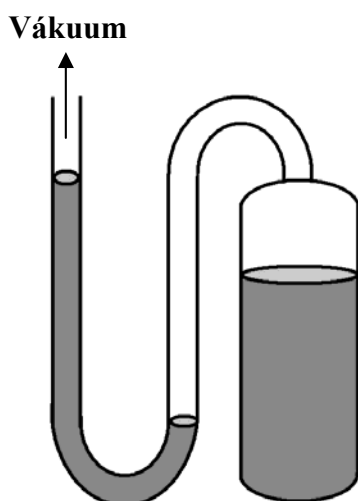
## A gyakorlat leírása

**FIGYELEM:** Szerves oldószer gőzével dolgozik, ügyeljen a balesetvédelmi szabályok betartására! Használjon gumikesztyűt és lehetőség szerint ne lélegezze be az oldószer gőzöket! Az izoteniszkóp gömbjében maradt oldószert vízsugárpumpával tudja eltávolítani. A merülőforraló és a fűthető mágneses keverő fokozott balesetveszélyt jelent!

### Szükséges anyagok, eszközök:

vízszugárpumpa  
izoteniszkóp (az asztalon, részben összeszerelve)  
hőmérő  
szerves oldószer

### 1. feladat: A gőznyomás mérése izoteniszkóppal

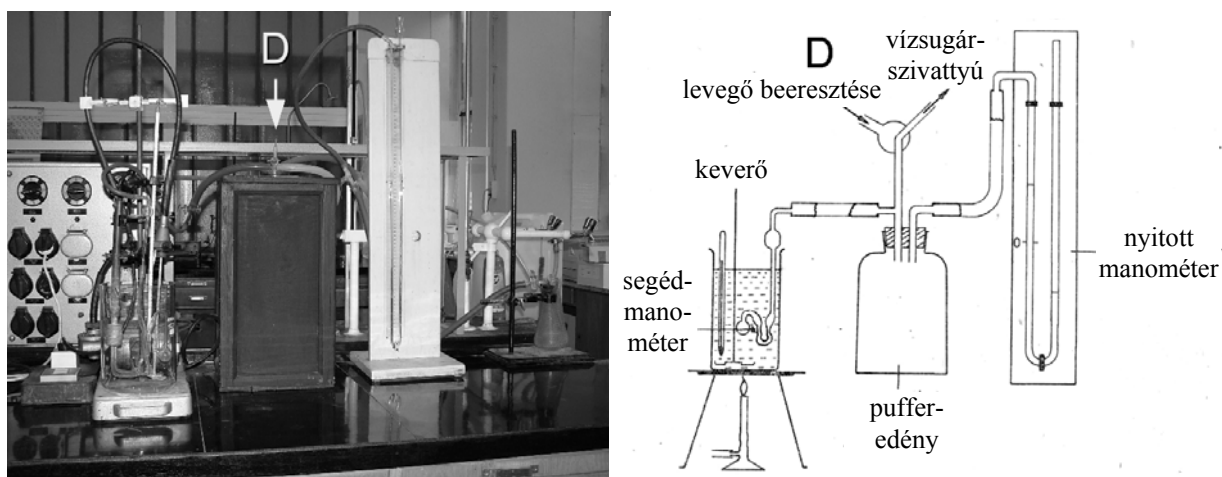


204-1. ábra: Izoteniszkóp segédmanométerrel

A gőznyomás mérésére számos módszer ismert, legközvetlenebb módja a sztatikus módszer, amikor az adott hőmérséklethez tartozó telített gőz nyomását közvetlenül manométerrel mérjük. Mivel fontos, hogy a gőztér hőmérséklete egyenletes és a folyadék hőmérsékletével

azonos legyen, szobahőmérséklettől eltérő hőmérsékleten a Smith és Menzies által kidolgozott izoteniszkóp segítségével mérhetjük a gőznyomást. Az izoteniszkóp egy segédmanométerrel ellátott üvegedény, aminek szára vákuumszivattyúhoz és nyomásmérőhöz csatlakozik, és teljes egészében vízbe merül.

A vízfürdő hőmérsékletét hőmérővel mérjük. Az izoteniszkóp üvegedénye és segédmanométere is a vizsgálandó folyadékkal van töltve. Megfelelő légtelenítés után a vizsgált anyag csak saját gőzével érintkezik, a segédmanométer egyik ága ugyanezzel a gőztérrel, a másik ága viszont a vizsgált anyag termosztátlan gőzét és levegőt tartalmazó térrel. Ennek a térnek a nyomását higanyos manométerrel kényelmesen mérhetjük.



204-2. ábra: A méréshez használt rendszer

A mérés kezdetén az izoteniszkóp alsó gömbjét kb.  $\frac{3}{4}$  részéig töltsé meg a vizsgálandó folyadékkal, és ugyanezt a folyadékot töltsé a segédmanométer két ágába is. A 204-2. ábrának megfelelően állítsa össze a berendezést. A vízsugárszivattyú segítségével evakuálja a készüléket olyan nyomásra, hogy az izoteniszkóp gömbjében lévő folyadék a szobahőmérsékletű vízfürdőbe helyezve forrjon. *A leszívást lassan végezze, mert a gyors buborékolás „elviszi” a folyadékot a segédmanométerből.* A gumicsövet emelje magasabbra, hogy a fröccsenő folyadék vissza tudjon csorogni a segédmanométerbe. A segédmanométer jobb szárát célszerű a felső gömbig megtölteni, hogy a leszívás után is elég folyadék legyen benne.

Ezután a „D” csap segítségével **óvatosan** annyi levegőt engedjen a pufferedénybe, hogy a segédmanométer két szárában a folyadék szintje egyforma legyen. Jegyezze fel a vízfürdő hőmérsékletét és a manométer bal és jobb szárában a higanyszint magasságát.

Vigyázzon, hogy a segédmanométeren keresztül levegő ne buborékoljon vissza az edény gömbjébe.

Ismét evakuálja a rendszert, majd egyensúlyozza ki a segédmanométer két szárában lévő folyadékszintet, de levegő ne buborékoljon be a belső térbe. Ismét jegyezze fel a hőmérsékletet és a higanyszinteket. Ezt addig ismételje, míg az adott hőmérsékleten két egymás utáni méréssel azonos nyomásértékeket kap. Általában három mérés elegendő.

Ezután zárja el a vízszugárszivattyút és rövid időre kapcsolja be a fűtést, míg a hőmérséklet 4-6 °C-kal emelkedik a rendszerben. A mérés során a „D” csap **óvatos** állításával folyamatosan állítsa vissza a növekvő gőznyomás miatt elmozduló folyadékszintet.

Várja meg a hőegyensúly beálltát, jegyezze fel a hőmérsékletet és a higanyszinteket, majd számolja ki a belső nyomást. Összesen 5-10 mérést végezzen. Ha az izoteniszkóp segédmanométeréből elpárolog az összes folyadék, szedje szét a rendszert, töltsse fel újra, légtelenítse és folytassa a mérést. Az aktuális légnyomást ( $p_0$ ) és a szobahőmérsékletet a sötét szoba melletti barométerről és hőmérőről olvashatja le.

A mérési adatokat írja a 204-1. táblázatba.

**204-1. táblázat:** A gőznyomás változása a hőmérséklettel

$$p_0 = \dots\dots\dots \text{Hgmm} = \dots\dots\dots \text{Pa}$$

Mérés sor-száma	$T$ (°C)	$T$ (K)	$1/T \cdot 10^{-3}$ (K <sup>-1</sup> )	Manométer (bal) (mm)	Manométer (jobb) (mm)	$\Delta p =$ bal-jobb (Hgmm)	$\Delta p$ (Hgmm)	$\Delta p_{\text{mért}} = p_0 - \Delta p$ (Hgmm)	$\ln\left(\frac{\Delta p_{\text{mért}}}{p_0}\right)$
1.									
....									
						~ 0			

**2. feladat: Párolgási entalpia és entrópia meghatározása**

Az  $\ln\left(\frac{\Delta p_{\text{mért}}}{p_0}\right)$  értékeket (ahol  $\Delta p_{\text{mért}}$  és  $p_0$  ugyanolyan mértékegységgel szerepel!)  $1/T$  függvényében ábrázolva az egyenes meredekségéből határozza meg a párolgási entalpiát ((204-5) egyenlet), az egyenesnek a vízszintes tengellyel való metszéspontjából a forráspontot, majd végül a párolgási entrópiát ((204-6) egyenlet).

A kapott adatok alapján adja meg, hogy milyen szerves oldószerrel dolgozott.

## Ellenőrző kérdések

### Elméleti kérdések:

1. Folyadékok párolgása, gőznyomás, párolgáshő és forráspont fogalma.
2. Clausius-Clapeyron-egyenlet differenciális és integrális alakja.
3. Párolgási entrópia és Trouton-szabály.
4. A párolgáshő hőmérsékletfüggése.
5. Az izoteniszkóp működése és rajza.

### Számítási feladatok:

1. Számítsa ki a víz forráspontját  $p = 87,50$  kPa nyomáson. A víz moláris párolgási entalpiája  $\Delta H = 40,66$  kJ/mol.
2. A benzol forráspontja  $80,1$  °C, fajlagos párolgáshője pedig  $394$  J/g. Számítsa ki a benzol moláris párolgási entrópiáját. ( $M_{\text{benzol}} = 78,11$  g/mol)
3. Az  $n$ -butanol forráspontja  $118$  °C, párolgáshője ezen a hőmérsékleten  $44,41$  kJ/mol. Milyen hőmérsékleten forr az  $n$ -butanol  $20,0$  Hgmm nyomáson? (Az adott hőmérsékletintervallumban a párolgáshő állandónak tekinthető.)

## 205. Redoxipotenciálok meghatározása potenciometriás titrálásból

*Elvégzendő feladat:* Egyensúlyi elektrokémiai mérésből titrálással meghatározzuk a vas(III)/vas(II), illetve a cérium(IV)/cérium(III) rendszer redoxipotenciálját. Vizsgáljuk a hígítás hatását az elektródreakció potenciáljára.

### Irodalom:

Dr. Póta György: Fizikai kémia gyógyszerészhallgatók számára, Kossuth Egyetemi Kiadó, 9.1. és 9.4. fejezet

<http://ptcl.chem.ox.ac.uk/~hmc/tlab/experiments.html>

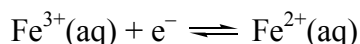
<http://cartwright.chem.ox.ac.uk/tlab/experiments/404.pdf>

Dr. Csongor Józsefné, Dr. Horváthné Dr. Csajbók Éva, Dr. Kathó Ágnes: Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlat I. (Bevezetés a fizikai kémiai mérésekbe), 110. és 113. gyakorlat

<http://zimmer.csufresno.edu/~davidz/Chem102/GransPlot/GransPlot.html>

## Elméleti alapok

Ha platina elektród merül  $\text{Fe}^{2+}$ - és  $\text{Fe}^{3+}$ -ionokat tartalmazó oldatba, a következő dinamikus egyensúly áll be:



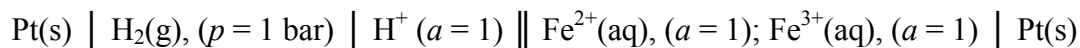
és ezáltal potenciálkülönbség alakul ki a fém és az elektród között. A Nernst-egyenlet alapján a cellareakció potenciálja:

$$\varepsilon_{\text{elektród}} - \varepsilon_{\text{oldat}} = E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox.}}}{a_{\text{red.}}} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (205-1)$$

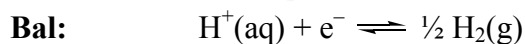
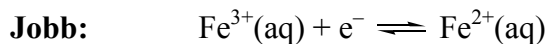
ahol az  $E$  cellareakció potenciálja és az összefüggést aktivitásokkal írtuk fel. Híg oldatokban ez jó közelítéssel a koncentrációkkal helyettesíthető, és ha az  $\varepsilon_{\text{oldat}}$  diffúziós potenciált kiküszöböljük, akkor

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (205-2)$$

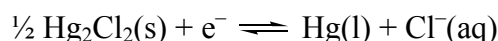
Mivel egyetlen potenciál nem mérhető, egy referenciaelektródra is szükségünk van. Ha ez a standard hidrogénelektród, akkor a galvánelemünk a következő felépítésű:



ahol a pozitív elektródon platinaelektród merül  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  oldatba, és az elektromotoros erő:  $E = 0,772 \text{ V}$ . A galvánelem félreakciói a következők:

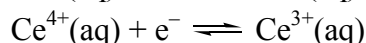
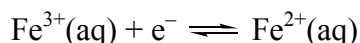


A mindennapi életben célszerűbb a telített kalomelelelektrodát alkalmazni, amelyben a potenciált megszabó egyensúly:

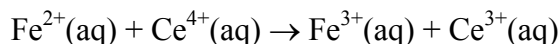


és ennek az elektródnak a potenciálja:  $E_{\text{kalomel}} = +0,242 \text{ V}$  25 °C-on a standard hidrogén-elektrodra vonatkoztatva.

Ha  $\text{Fe}^{2+}$ -tartalmú oldatot  $\text{Ce}^{4+}$ -tartalmú oldattal titrálunk, akkor a félreakciók:



Mivel a  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  redoxipár potenciálja sokkal pozitívabb (1,440 V), mint a  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  páré (0,772 V), a  $\text{Ce}^{4+}$  gyakorlatilag teljes mértékben oxidálja a  $\text{Fe}^{2+}$ -t, vagyis a következő reakció játszódik le:



Ha vas(II)-oldatot cérium(IV)-oldattal titrálunk és mérjük a galvánelem elektromotoros erejét (pl. telített kalomelelektrodra vonatkoztatva), akkor három szakaszt különböztethetünk meg.

**I. Az ekvivalenciapont előtt a  $\text{Fe}^{2+}$  főlegesen van a  $\text{Ce}^{4+}$ -hez viszonyítva, azaz a  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  határozza meg a potenciált, a galvánelem:**



Erre a Nernst-egyenletet a következőképpen írhatjuk fel:

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} - E_{\text{kalomel}}^0 \quad (205-3)$$

**II. Az ekvivalenciapontban az összes  $\text{Fe}^{2+}$  oxidálódott, tehát definíció szerint:**

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \quad (205-4)$$

Az ekvivalenciapontban az elektromotoros erő a (205-5) képlettel számolható:

$$E_{\text{ekv.}} = \frac{1}{2} \left( E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 \right) - E_{\text{kalomel}}^0 \quad (205-5)$$

**III. Az ekvivalenciapont után már nincs mérhető mennyiségben  $\text{Fe}^{2+}$  az oldatban, tehát a potenciált a  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  redoxipár határozza meg, és a galvánelem a következő felépítésű:**



Erre a Nernst-egyenlet:

$$E = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} - E_{\text{kalomel}}^0 \quad (205-6)$$

### Termodinamikai és kinetikai kontroll

Az elektromotoros erőt akkor adja meg a Nernst-egyenlet, ha az elektródreakciókra a termodinamikai kontroll teljesül. Az elektródreakciók potenciáljai viszont semmit nem mondanak a reakciók kinetikájáról. Ha pl. a félreakciók lassúak, nem alakul ki az egyensúlyi potenciál, tehát a titrálós módszer sem alkalmazható. Ha a részecskék koncentrációja kicsi, a reakciók sebessége is kicsi.

A  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  reakció aktiválási energiája kisebb, mint a  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  reakcióé. Az elektronátmenetek mechanizmusát a Marcus-elmélet alapján érthetjük meg, ami kapcsolatot teremt az aktiválási energiák és a kötéstávolságok, kötésszögek, valamint a reaktánsok, termékek és intermedierek solvatációjának megváltozása között. A nagyobb töltés miatt a  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  párban a solvatációs különbség lényegesen nagyobb, mint a  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  párnál, és ez magyarázza a kinetikában tapasztalt különbséget.

A gyakorlat során a második kísérletben is  $\text{Fe}^{2+}$ -oldatot titrálunk  $\text{Ce}^{4+}$ -oldattal, de mindkét komponens egy nagyságrenddel kisebb koncentrációban van jelen. Mérjük az oldatba merülő platinaelektród potenciálját telített kalomelelektroddal szemben. A mért feszültséget a hozzáadott  $\text{Ce}^{4+}$  térfogatának függvényében ábrázoljuk. Látni fogjuk, hogy kisebb koncentrációk esetén a potenciál rosszul definiált, és hajlamos a fluktuációra. A görbén két régiót különböztethetünk meg: a töményebb oldatokkal való titrálásnál is tapasztalt, termodinamikai kontroll alatt lévő  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  régiót, valamint a  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  régiót, ahol a lassú kinetika miatt a fentiek alapján nem érjük el az egyensúlyi helyzeteket, ezért a feszültség ingadozik.

### Otthon előre elvégzendő feladatok:

- Ismétlje át, hogy hogyan néz ki egy redoxititrálási görbe, illetve hogy hogyan számolhatjuk ki a redoxipotenciált különböző titráltsági fokoknál (lásd: „Oldategyensúlyi számítások” c. szeminárium anyaga).
- Desztillált vízben feloldva sem a  $Ce^{4+}$ -, sem az  $Fe^{2+}$ -sók nem tarthatók el sokáig. Milyen folyamatok miatt van ez? Írjon reakcióegyenleteket is, illetve javasoljon módszereket ezeknek a bomlási reakcióknak a visszaszorítására.

### A gyakorlat leírása

**FIGYELEM:** A használt oldatok  $0,3 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjúak kénsavra nézve. Ügyeljünk, hogy bőrre vagy szembe ne kerüljenek!

#### Szükséges anyagok, eszközök:

feszültségmérő nagy bemenő ellenállással

telített kalomelelektrod

platinaelektrod

banándugók, vezetékek

mágneses keverő

U-cső, gumicső

büretta, pipetták, főzőpoharak

$0,0100$ , illetve  $0,00100 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ -oldat, amely kénsavra nézve  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ -es

$0,01$ , illetve  $0,001 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $Ce(SO_4)_2$ -oldat, amely kénsavra  $0,3 \text{ mol/dm}^3$ -es

#### **1. feladat: $0,0100 \text{ mol/dm}^3 Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ -oldat titrálása $Ce(SO_4)_2$ -oldattal**

Pipettával mérjen be  $10,00 \text{ cm}^3$   $0,0100 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ -oldatot egy  $50 \text{ cm}^3$ -es magas főzőpohárba. Tegyen bele mágneses keverőbotot és merítse bele a platinaelektrodot. Kösse össze a platinaelektrodot a feszültségmérővel, majd a vas(II)-oldatot és a telített kalomel-elektrodot kapcsolja össze a sóhíddal.

Töltse meg a bürettát  $Ce(SO_4)_2$ -oldattal, aminek a koncentrációja megközelítőleg  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ .

Indítsa el a mágneses keverőt. Mérje meg a galvánelem elektromotoros erejét. Ezután adjon az oldathoz kb.  $1 \text{ cm}^3$  cérium(IV)-oldatot a bürettából (nem baj ha nem pontosan  $1,00 \text{ cm}^3$  sikerül, de minden esetben írja fel a pontos hozzáadott oldattérfogatot.), várja meg az egyensúly beálltát, és ismételten mérje meg az elektromotoros erőt. Folytassa a titrálást kb.  $1 \text{ cm}^3$ -es cérium(IV)-oldat részletekkel  $20,0 \text{ cm}^3$ -ig. Célszerű a (205-1) táblázatba gyűjteni az adatokat. Az ekvivalencia pont közelében **NE várjon** az elektromotoros erő stabilizálódására, max. 1 perc után olvassa le az értéket!

## 2. feladat: A kb. $0,01 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -oldat pontos koncentrációjának a meghatározása

Ábrázolja a mért elektromotoros erőt a hozzáadott  $\text{Ce}(\text{IV})$ -oldat térfogatának a függvényében, és határozza meg a titrálás három szakaszát.

A titrálás ekvivalenciapontjának valamint a  $\text{Fe}(\text{II})$ -oldat pontos koncentrációjának és térfogatának az ismeretében számolja ki a  $\text{Ce}(\text{IV})$ -oldat pontos koncentrációját. Figyelem, az ekvivalenciaponthoz tartozó térfogat nem feltétlenül egyezik meg pontosan valamelyik mérési ponttal. Az ekvivalenciapont meghatározását pontosabban elvégezhetjük, ha a pH-metriás titrálási görbék kiértékelésére használt Gran-függvények általánosított alakját alkalmazzuk. Ehhez válasszuk ki a titrálási görbe első és második szakaszát, közelítőleg az ekvivalenciapontig és utána. Az első szakaszra ábrázoljuk a  $(V_0 + V_{\text{Ce}(\text{IV})}) \cdot 10^{\frac{E_1 - E}{59,2}}$  értéket  $V_{\text{Ce}(\text{IV})}$  függvényében, ahol  $E$  a mért elektromotoros erő mV-ban,  $E_1$  pedig az első hozzáadott mérőoldat térfogat esetén mért elektromotoros erő (mV). Ugyanezen a mm-papíron ábrázolhatjuk a második szakaszra a  $(V_0 + V_{\text{Ce}(\text{IV})}) \cdot 10^{\frac{E - E_{20}}{59,2}}$  értéket  $V_{\text{Ce}(\text{IV})}$  függvényében ahol  $E_{20}$  az utolsó hozzáadott mérőoldat-térfogat esetén mért elektromotoros erő (mV),  $V_0$  pedig a kiindulási oldat térfogata. A  $V$  tengellyel való metszéspont mindkét esetben az ekvivalenciaponthoz tartozó térfogatot adja. Becsüljük meg az ekvivalenciapont hibáját. A Gran-függvények előnye, hogy a nagy hibával terhelt, azaz az ekvivalenciapont közelébe ( $\pm 2 \text{ cm}^3$ ) eső pontokat nem használjuk a számításhoz, illetve hogy az ekvivalenciapontot a görbe mindkét szakaszából meghatározzuk.

### 205-1. táblázat:

A  $\text{Fe}(\text{II})$ -oldat  $\text{Ce}(\text{IV})$ -oldattal való titrálása (koncentrációk: kb.  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ )

$$E_1 = \dots\dots\dots \text{ mV}$$

$$E_{20} = \dots\dots\dots \text{ mV}$$

$V_{\text{Ce}(\text{IV})}$ ( $\text{cm}^3$ )	$E$ (mV)	$(V_0 + V_{\text{Ce}(\text{IV})}) \cdot 10^{\frac{E_1 - E}{59,2}}$ vagy $(V_0 + V_{\text{Ce}(\text{IV})}) \cdot 10^{\frac{E - E_{20}}{59,2}}$	$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	$\ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	$\frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$	$\ln \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$
0,00					—	—
1,00					—	—
...						
10,00						
11,00						
...			—	—		
20,00			—	—		

### 3. feladat: A formális cellapotenciálok meghatározása

A 2. feladatban kiszámolt Ce(IV)-koncentrációt felhasználva a reakcióegyenlet figyelembevételével fejezze be a 205-1. táblázat kitöltését. A koncentrációk számításánál tekintsen el attól, hogy a térfogatok esetleg nem additívak. A táblázat kitöltéséhez vegye figyelembe azt is, hogy a titrálás melyik szakaszában van éppen: az I. szakaszban a  $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$ , illetve  $\ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$  értékeket kell kiszámolni, míg a III. szakaszban a  $\frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$ , illetve  $\ln \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$  értékeket (az ekvivalenciapontban pedig, ha az egy mért pontra esik, egyiket sem).

Ábrázolja a mért elektromotoros erőt  $\ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$  függvényében az I. szakasz pontjaira, illetve  $\ln \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$  függvényében a harmadik szakasz pontjaira (érdemes két külön ábrán ábrázolni a pontokat, mert az  $E$  értékek elég különbözőek a két szakaszra). Egy-egy egyenest kap, amelyeknek a tengelymetszete  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{kalomel}}^0$  (I. szakasz, lásd (205-3) egyenlet), illetve  $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 - E_{\text{kalomel}}^0$  (III. szakasz, (205-6) egyenlet).

Határozza meg a  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , illetve a  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  párok formális potenciálját, azaz az adott körülmények (hőmérséklet, koncentráció) között a cellareakciók potenciálját. A formális potenciálokat és az egyenesek meredekségét vesse össze az irodalmi értékekkel. Ellenőrizze a Nernst-egyenlet érvényességét.

### 4. feladat: A kinetikai kontroll elektródreakciókban

Ezt a feladatot a gyakorlatvezető utasítására végezze el, ha az idő engedi. Ismételje meg a mérést a hígabb (kb.  $0,001 \text{ mol/dm}^3$ ) Fe(II)-, illetve Ce(IV)-oldat felhasználásával. A két mérés között ne felejtse el a bürettát alaposan kimosni először desztillált vízzel, majd néhány  $\text{cm}^3$  kb.  $0,001 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -oldattal is. Hasonlóképpen a  $0,001 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ -oldatot is tiszta, száraz pipettával mérje ki, vagy ha az nincs, akkor a pipettát először mossa ki alaposan vízzel, majd öblítse át néhány  $\text{cm}^3$   $0,001 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ -oldattal.

Öblítse le a platinaelektrodot, a mágneses keverőbotot és az agar-agaros U-csövet (kívülről) desztillált vízzel. Egy tiszta, száraz főzőpohárban végezze el az 1. feladat szerinti titrálást a hígabb oldatokkal. Ha a mért potenciálértékek nem stabilak 5 perc után sem, ne várjon tovább, hanem olvassa le az értékeket (és jegyezze fel a jegyzőkönyvébe azt a tény, hogy az  $E$  érték nem stabil). Az adatokat gyűjtse egy, a 205-1. táblázathoz hasonló táblázatba (de most elég a táblázat első 2 oszlopa). Ábrázolja a mért potenciált a hozzáadott Ce(IV) térfogat függvényében. Értelmezze a görbe alakját.

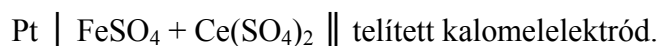
## Ellenőrző kérdések

### Elméleti kérdések:

1. Nernst-egyenlet és érvényessége.
2. Galvánelemek elektromotoros erejének mérése.
3. Formális potenciál (formálpotenciál) fogalma.
4. Cella félreakciók felírása.
5. Termodinamikai és kinetikai kontroll fogalma.

### Számítási feladatok:

1. Számolja ki egy olyan oldat redoxipotenciálját, amely  $2 \text{ mmol/dm}^3$  koncentrációjú Fe(II)-re és  $3 \text{ mmol/dm}^3$  koncentrációjú Fe(III)-ra nézve. ( $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,772 \text{ V}$ )
2. Mennyi annak az oldatnak a redoxipotenciálja, amelyet úgy kapunk, hogy összeöntünk  $15,00 \text{ cm}^3$   $0,050 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $\text{FeSO}_4$ -oldatot és  $10,00 \text{ cm}^3$   $0,50 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -oldatot? ( $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,772 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 = +1,440 \text{ V}$ )
3.  $50,0 \text{ cm}^3$   $0,100 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $\text{FeSO}_4$ -oldatot titrálunk  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -oldattal. Számolja ki az oldatban lévő összes ion koncentrációját, ha a mért e.m.e. =  $630 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{kalomel}} = +0,242 \text{ V}$ , és a galvánelem a következő felépítésű:



## **206. Az ionok független vándorlására vonatkozó Kohlraush-törvény igazolása**

*Elvégzendő feladat:* A Kohlrausch-törvény igazolása, különböző elektrolitok végtelen hígításához tartozó fajlagos vezetésének a meghatározása.

### **Irodalom:**

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

<http://www-ec.njit.edu/~grow/conductivity.htm>

[http://www.bookrags.com/Electrical\\_conductivity](http://www.bookrags.com/Electrical_conductivity)

Dr. Csongor Józsefné, Dr. Horváthné Dr. Csajbók Éva, Dr. Kathó Ágnes: Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlat I. (Bevezetés a fizikai kémiai mérésekbe), 103. gyakorlat

### **Elméleti alapok**

Az ionok független vándorlásának törvénye szerint végtelen híg oldatban az elektrolit ionjai egymás elmozdulását nem zavarják. Tehát a kétféle iont tartalmazó  $A_{v+}B_{v-}$  elektrolitokban:

$$\Lambda_m^0 = (v_+ \cdot \lambda_+^0) + (v_- \cdot \lambda_-^0) \quad (206-1)$$

ahol  $\Lambda_m^0$  a vizsgált elektrolit végtelen híg oldatban tapasztalható moláris fajlagos vezetése,  $v_+$  és  $v_-$  a sztöchiometriai együtthatók,  $\lambda_+^0$  és  $\lambda_-^0$  a kation, illetve az anion végtelen híg oldatra vonatkozó moláris fajlagos vezetése.

A  $c$  koncentrációjú erős elektrolitoldat fajlagos moláris vezetése a Kohlrausch-törvény értelmében közelítőleg a következő egyenlettel adható meg:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - A \cdot c^{1/2} \quad (206-2)$$

ahol  $A$  egy állandó. Tehát a mért  $\Lambda_m$  értékeket a koncentráció ( $c$ ) négyzetgyökének a függvényében ábrázolva egyenest kapunk, melynek tengelymetszete  $\Lambda_m^0$ .

Az oldatok elektromos vezetésével kapcsolatos alapvető összefüggéseket megtalálja a Dr. Csongor Józsefné, Dr. Horváthné Dr. Csajbók Éva, Dr. Kathó Ágnes: Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlat I. (Bevezetés a fizikai kémiai mérésekbe), 103. gyakorlatnál.

A  $c$  koncentrációjú oldat moláris fajlagos vezetése ( $\Lambda_m$ ):

$$\Lambda_m = \frac{1000cm^3 / dm^3 \cdot \kappa}{c} \quad (206-3)$$

ahol  $\kappa$  a fajlagos elektromos vezetés, mértékegysége:  $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , vagy  $\text{S cm}^{-1}$ . (Ha a koncentrációt  $\text{mol/dm}^3$  egységben helyettesítjük be, akkor az  $1000 \text{ cm}^3/\text{dm}^3 = 1$  szorzó miatt a moláris fajlagos vezetést, azaz  $\Lambda_m$ -et  $\text{S cm}^2/\text{mol}$  egységben kapjuk meg.) Ugyanakkor:

$$\kappa = G \cdot C \quad (206-4)$$

ahol  $G$  a mért elektromos vezetés (ami az ellenállás reciproka:  $G = 1/R$ ; az elektromos vezetés egysége a siemens, és  $1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$ ),  $C$  pedig az edényállandó (cellaállandó, mértékegysége:  $\text{cm}^{-1}$ ), amit például különböző koncentrációjú KCl-oldatok fajlagos elektromos vezetésének mérésével határozhatunk meg.

**206-1. táblázat:** Néhány kation és anion moláris fajlagos vezetése végtelen híg oldatban, 298 K hőmérsékleten

Kation	$\Lambda_m$ ( $\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ )	Anion	$\Lambda_m$ ( $\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ )
$\text{H}^+$	349,6	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	442,0
$\text{Ca}^{2+}$	119,0	$\text{OH}^-$	199,1
$\text{Zn}^{2+}$	105,6	$\text{SO}_4^{2-}$	160,0
$\text{Rb}^+$	77,8	$\text{Br}^-$	78,1
$\text{K}^+$	73,5	$\text{I}^-$	76,8
$\text{NH}_4^+$	73,5	$\text{Cl}^-$	76,35
$\text{Na}^+$	50,1	$\text{NO}_3^-$	71,46
$\text{Li}^+$	38,7	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	40,9

**Otthon előre elvégzendő feladatok:**

- Ha adott egy  $0,0100 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú erős elektrolitoldat, valamint  $10,00$  és  $5,00 \text{ cm}^3$  térfogatú hasas pipetta és  $100,00 \text{ cm}^3$  térfogatú mérőlombik, akkor hogyan készítené  $1,00 \cdot 10^{-2}$ ,  $5,00 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,00 \cdot 10^{-3}$ ,  $5,00 \cdot 10^{-4}$  és  $1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú oldatokat? (Az itt elvégzett számolást használja majd fel a gyakorlat során a 2. feladatnál.)
- Rajzolja le a harangelektrodát és a Wheatstone-hidat, és magyarázza el ezek működését.

**A gyakorlat leírása**

**FIGYELEM:** A gyakorlat során nagyon vigyázzunk a tisztaságra, a pontos hígításra és az oldatok homogenizálására. A levezetésekben  $c$  a koncentrációt,  $C$  az edényállandót jelenti. A konduktométer által mutatott érték leolvasásakor vegyük figyelembe a méréshatár-választó kapcsoló állását. A mérőcellát sokszor öblítsük!

**Szükséges anyagok, eszközök:**

konduktométer

főzőpoharak, pipetták

 $100,00 \text{ cm}^3$ -es mérőlombik

desztillált víz

különböző koncentrációjú KCl-oldatok

 $0,0100 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú erős elektrolitoldatok**1. feladat: A mérőelektrod hitelesítése és az edényállandó meghatározása****206-2. táblázat:** KCl-oldatok fajlagos elektromos vezetése

Koncentráció ( $\text{mol/dm}^3$ )	Fajlagos elektromos vezetés ( $\kappa$ ) ( $\text{S cm}^{-1}$ )					
	18 °C	19 °C	20 °C	22 °C	24 °C	25 °C
1,000	0,09822	0,1001	0,1021	0,1059	0,1098	0,1118
0,1000	0,01119	0,01143	0,01167	0,01215	0,01264	0,01288
0,01000	0,001225	0,001251	0,001278	0,001332	0,001386	0,001413

Egy főzőpohárba töltsön desztillált vizet, és mérje meg a vezetését. A mérőcellát addig öblítse desztillált vízzel (azaz addig cserélje minden mérés után frissre a főzőpohárban lévő desztillált vizet), amíg állandó  $G$  értéket nem kap, ami  $< 6 \mu\text{S}$ .

Mérje meg először a  $0,0100$ , majd a  $0,100 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú KCl-oldat elektromos vezetését ( $G$ ). A mérés során a mérendő oldattal többször ki kell öblíteni a

vezetőképességi edényt (főzőpoharat), amíg a mért  $G$  érték állandó nem lesz. Ezután a 206-2. táblázat adatainak felhasználásával, a (206-4) összefüggés alapján számolja ki az edényállandót. A kapott két érték átlaga adja a mérőelektrodra jellemző edényállandót ( $C$ ). Végül ismét alaposan öblítse ki a mérőedényt, míg újra a desztillált víz előzőekben mért vezetését nem mutatja a műszer. Legalább 6-8 öblítés szükséges.

## 2. feladat: Három azonos kationt vagy aniont tartalmazó erős elektrolit-oldat moláris fajlagos vezetésének meghatározása

A kiadott  $0,0100 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú erős elektrolitoldatokból készítsen  $1,00 \cdot 10^{-2}$ ,  $5,00 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,00 \cdot 10^{-3}$ ,  $5,00 \cdot 10^{-4}$  és  $1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú oldatokat. A hígabb oldatokat fokozatos hígítással készítse. Ügyeljen a bemérések pontosságára és az oldatok homogenizálására.

Mérje meg az oldatok vezetését úgy, hogy a hígabb oldattól a töményebb felé haladunk, és a mérendő oldattal többször kiöblítjük a mérőedényt (főzőpoharat). Egy-egy sorozat után desztillált vízzel 4-5-ször átöblítjük a mérőedényt, míg ismét visszkapjuk a desztillált víz vezetését.

## 3. feladat: A moláris fajlagos vezetések kiszámítása

Az 1. feladatban kapott edényállandó ( $C$ ) segítségével a (206-4) összefüggés alapján számolja ki az oldatok fajlagos elektromos vezetését ( $\kappa$ ), ennek ismeretében pedig a (206-3) egyenlet alapján az elektrolitoldat moláris fajlagos vezetését ( $\Lambda_m$ ). Töltse ki a 206-3. táblázat megfelelő rovatait mindhárom vizsgált elektrolitra.

206-3. táblázat: A moláris fajlagos vezetés meghatározása

Elektrolit: ..... Edényállandó ( $C$ ) = .....  $\text{cm}^{-1}$

$c$ ( $\text{mol/dm}^3$ )	$G$ (mS)	$G$ (S)	$\kappa$ ( $\text{S cm}^{-1}$ )	$c^{1/2}$ ( $\text{mol/dm}^3$ ) <sup>1/2</sup>	$\Lambda_m$ ( $\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ )
$1,00 \cdot 10^{-2}$					
...					
$1,00 \cdot 10^{-4}$					

## 4. feladat: A Kohlrausch-törvény érvényességének igazolása

Ábrázolja a  $\Lambda_m$  értékeket a  $c^{1/2}$  függvényében mindhárom elektrolitra egy mm-papíron. Negatív iránytangensű egyenest kapunk, aminek a tengelymetszete  $\Lambda_m^0$ . Ezen értékek és a (206-1) táblázat adatainak segítségével határozza meg a közös ion végtelen híg oldatra vonatkozó moláris fajlagos vezetését és vesse össze az irodalmi adattal.

## Ellenőrző kérdések

### Elméleti kérdések:

1. Elektromos vezetés, fajlagos és moláris fajlagos vezetés fogalma, mértékegysége, kapcsolatuk egymással.
2. Elektrolitok elektromos vezetésmérésének problémái.
3. Az edényállandó fogalma és meghatározása.
4. A Kohlrausch-törvények.
5. Elsőfajú és másodfajú vezetők fogalma.

### Számítási feladatok:

1. A  $0,001 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú hangyasavoldat fajlagos vezetése  $1,25 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . A végtelen hígítású hangyasavoldat moláris fajlagos vezetése  $364,5 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  (az adatok  $18^\circ\text{C}$ -ra vonatkoznak). A  $0,001 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú oldatban a hangyasav hány %-a disszociál?
2. Egy vezetőképességi edény ellenállása  $0,020 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú KCl-oldattal töltve  $250 \Omega$ , ugyanez  $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $\text{NH}_3$ -oldattal töltve  $1 \cdot 10^5 \Omega$ . A  $0,02 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú KCl-oldat fajlagos vezetése  $0,00227 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , és az ammónium- és hidroxidionok mozgékonyasága  $73,4$ , illetve  $198 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ . Számítsa ki az  $\text{NH}_3$  bázikus disszociációs állandóját, valamint a disszociációfokot a  $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú oldatban.
3. Egy  $0,027 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú egyértékű gyenge sav moláris fajlagos vezetése  $25^\circ\text{C}$ -on  $10 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ . Figyelembe véve, hogy a hidrogénion vezetése végtelen hígítás esetén  $350 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  és a sav anionjéé  $41,0 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ , számítsa ki a gyenge sav disszociációs állandóját.
4. Egy  $0,0200 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú KCl-oldat elektromos vezetése  $10,51 \text{ mS}$ . Számolja ki az edényállandót, ha a  $0,0200 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú KCl-oldat fajlagos elektromos vezetése:  $2,770 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ .

## 207. Aktivitási együttható meghatározása koncentrációs galvánelem vizsgálatával

**Elvégzendő feladat:** Közepes ionaktivitási együtthatók meghatározása koncentrációs galvánelem elektromotoros erejének mérésével.

### Irodalom:

Dr. Póta György: Fizikai kémia gyógyszerészhallgatók számára, Kossuth Egyetemi Kiadó, 9.3. fejezet

Dr. Csongor Józsefné, Dr. Horváthné Dr. Csajbók Éva, Dr. Kathó Ágnes: Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlat I. (Bevezetés a fizikai kémiai mérésekbe), 110. gyakorlat

### Elméleti alapok

Az aktivitási együttható meghatározásához a rendszer egyensúlyi állapotában a koncentrációk változása miatt bekövetkező esetenként nagyon kicsi különbségeket kell detektálnunk. Erre alkalmas lehet a telített gőznyomás vagy más kolligatív sajátság mérése is.

A galvánelemek elektromotoros ereje (e.m.e.;  $E$ ;  $E_{\text{cell}}$ ,  $E_{\text{MF}}$ ) a pólusok között mért potenciálkülönbség, ha az elemen nem halad keresztül áram.  $E_{\text{MF}}$  állandó hőmérsékleten jellemző a galvánelem kémiai összetételére, és független annak alakjától, nagyságától, belső ellenállásától. Ha az elemre fogyasztót kapcsolunk, akkor az elem sarkain mérhető potenciálkülönbséget kapocsfeszültségnek nevezünk.

Az  $E_{\text{MF}}$  ( $E$ ) három részből tevődik össze: a két elektródpotenciáljából (az úgynevezett **elektródpotenciálokból**,  $\varepsilon_1$  és  $\varepsilon_2$ ), és a két különböző összetételű oldat érintkezésénél létrejövő potenciálkülönbségből (az úgynevezett diffúziós potenciálból,  $\varepsilon_{\text{diff}}$ ):

$$E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \varepsilon_{\text{diff}} \quad (\text{ahol } \varepsilon_1 > \varepsilon_2) \quad (207-1)$$

Elméleti vizsgálatokra leginkább a reverzibilis működésű elektródokból felépített galvánelemek alkalmasak. Ezek elektródpotenciálját a Nernst-Peters-féle összefüggés írja le:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox.}}}{a_{\text{red.}}} \quad (207-2)$$

ahol  $R$  az egyetemes gázállandó ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  az abszolút hőmérséklet,  $F$  a Faraday-szám ( $9,65 \cdot 10^4 \text{ C/mol}$ ),  $a_{\text{ox.}}$ , illetve  $a_{\text{red.}}$  az elektród potenciálját meghatározó anyagfajta egymástól  $z$  töltésben különböző oxidált, illetve redukált formájának aktivitása az oldatban.  $\varepsilon^0$

az úgynevezett **standardpotenciál**: az a potenciál, amelyet akkor mérnénk, ha az elektrolitban  $a_{\text{ox}}$ . és  $a_{\text{red}}$ . aránya egységnyi lenne, és az elektródot 298 K-en a standard hidrogénelektroddal ( $\varepsilon_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,000 \text{ V}$ ) kötnénk össze, feltéve, hogy a diffúziós potenciált kiküszöböltük.

A **diffúziós potenciál** a két elektrolit érintkezésénél lép fel. Nagysága függ az ionkoncentrációk különbségétől, valamint az elektromos erőterben elmozduló ionok moláris fajlagos vezetéseinek (ionmozgékonyosságának) különbségétől is. Értéke néhány centivolt és néhány tized millivolt között változik; 0,100 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú HCl- és 0,100 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú KCl-oldatok között például a diffúziós potenciál 27,0 mV.

Ha a galvánelem észlelt e.m.e.-jéből az elektródok potenciálkülönbségét akarjuk meghatározni, akkor az e.m.e.-ből le kell vonni a diffúziós potenciál értékét. A legegyszerűbb esetektől eltekintve a diffúziós potenciál elméleti kiszámítása körülményes, ezért igyekszünk azt lehetőleg kísérletileg kiküszöbölni, vagy legalábbis minimálisra csökkenteni.

A diffúziós potenciál lényegesen csökken, ha a két oldat közé olyan elektrolit tömény oldatát iktatjuk, melyben az ionok moláris fajlagos vezetése közel egyenlő. Gyakorlati szempontból kielégítő eredményt érhetünk el tömény KCl-oldat (vagy ha a kloridionok zavarnak, akkor tömény KNO<sub>3</sub>-oldat) közbeiktatásával. Különösen egyszerűvé válik a mérés, ha telített KCl- (vagy KNO<sub>3</sub>-) oldattal 2-3 %-os agar-agar kocsonyát készítünk, ezt U-alakú üvegcsőbe (úgynevezett hébercsőbe) szívjuk fel, s ott megdermedni hagyjuk. A két elektród összekapcsolására az ily módon készített sóhidat (áramkulcsot) egyszerűen belemártjuk a két összekötendő oldatba.

Azokat a galvánelemeket, amelyeknek két elektródja ugyanabból a fémből áll, és saját ionjának különböző koncentrációjú oldatába merül, koncentrációs galvánelemeknek nevezzük. Mivel a két elektród standardpotenciálja azonos, ezért a koncentrációs galvánelem diffúziós potenciállal korrigált elektromotoros ereje a két elektrolit aktivitásának hányadosával fejezhető ki és így alkalmas aktivitás vagy koncentráció mérésére:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (\text{ahol } a_1 > a_2) \quad (207-3)$$

### Otthon előre elvégzendő feladat:

- Nézze meg, hogy a hónap hányadik napján fogja végezni ezt a feladatot. Ha a naptár pl. 13-át mutat, akkor 13 °C-ra számítsa ki a Nernst-Peters-féle összefüggésben szereplő  $RT/zF$  hányados értékét, ha  $z = 1$  (értelemszerűen az 1-31 °C hőmérsékletek valamelyikén kell a kért adatot megadni).

## A gyakorlat leírása

**FIGYELEM:** Az ezüstartalmú hulladékot a megfelelő gyűjtőedénybe tegye!

### Szükséges anyagok, eszközök:

mérőműszer: precíziós pH-mérő

Weston-féle normáelem

ezüstelektrodok

banándugók, vezetékek, elektródtartó

KNO<sub>3</sub>-oldattal átitatott agar-agaros áramkulcs (vagy ennek elkészítéséhez szükséges eszközök, oldatok)

különböző koncentrációjú AgNO<sub>3</sub>-oldatok

KX lecsapószer

főzőpohár, szűrő, desztillált víz

### **1. feladat: Ezüst/ezüst-nitrát koncentrációs galvánelemek elektromotoros erejének meghatározása**

A potenciométer bekapcsolása után hitelesítse a készüléket a Weston-féle normáelemre.

Készítse el a diffúziós potenciál csökkentését szolgáló KNO<sub>3</sub>-os agar-agarral töltött hébercsövet.

A mérésekhez kiadott üvegekben található 0,10, 0,010, és 0,0010 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú AgNO<sub>3</sub>-oldatokat töltse át az elektródedényekbe.

**FIGYELEM:** A mérés pontosságának növelésére mindig a hígabb oldatoktól haladunk a töményebbek felé. A mérések között az elektródot és a hébercső végét is alaposan leöblítjük előbb desztillált vízzel, majd a mérendő oldattal!

Csatlakoztassa a kettős vezeték banándugókkal lezárt végét a csiszolópapírral megtisztított ezüstelektrodokhoz, és mérje meg mindhárom galvánelem elektromotoros erejét. Mérés előtt ne feledje el az oldatokat összekötni az agar-agaros hébercsővel. Jegyezze fel a polaritást (a mérőműszerről leolvasható), vagyis az előjelet is.

A mérendő galvánelemekben az ezüstnitrát koncentrációk:

- a)  $0,0010 \text{ mol/dm}^3 - 0,010 \text{ mol/dm}^3$ ,
- b)  $0,0010 \text{ mol/dm}^3 - 0,10 \text{ mol/dm}^3$ ,
- c)  $0,010 \text{ mol/dm}^3 - 0,10 \text{ mol/dm}^3$ .

Az elektródedények tartalmát ne ürítse ki, mert használnia kell azokat a 3. feladatban.

## 2. feladat: A Nernst-egyenlet érvényességének a vizsgálata

Az ezüst/ezüst-nitrát koncentrációs galvánelemre (207-3) a következő alakban adható meg:

$$E = 0,0592 \text{ (V)} \cdot \lg \left( \frac{a_{\text{Ag}^+,1}}{a_{\text{Ag}^+,2}} \right) \quad (\text{ha } T = 298,15 \text{ K}) \quad (207-4)$$

ahol  $a = \gamma_{\pm} \cdot c$  (és  $\gamma_{\pm}$  az ezüstnitrát-oldat közepes ionaktivitási együtthatója,  $c$  pedig a koncentrációja). A 207-1. táblázatban található közepes ionaktivitási együtthatók felhasználásával számolja ki mindhárom galvánelemre a  $\lg(a_1/a_2)$  értékét, és ábrázolja azok függvényében a mért elektromotoros erőket.

Az ábrázolásból egy origón átmenő egyenest kapunk. Határozza meg a mérési pontokra illesztett egyenes meredekségét, és azt vesse össze az elméletileg várt ( $0,0592 \text{ V}$ , illetve  $59,2 \text{ mV}$ ) értékkel. A tapasztalatok alapján állapítsa meg, hogy a vizsgált koncentrációs galvánelemek elektromotoros ereje követi-e a Nernst-Peters-féle egyenletet.

### 207-1. táblázat:

Különböző koncentrációjú ezüstnitrát-oldatok közepes ionaktivitási együtthatója  
298,15 K hőmérsékleten

Elektrolit	0,10 M AgNO <sub>3</sub>	0,010 M AgNO <sub>3</sub>	0,0010 M AgNO <sub>3</sub>
$\gamma_{\pm}$	0,72	0,89	0,99

## 3. feladat: Ezüstnitrát-oldat közepes ionaktivitási együtthatójának a meghatározása

Mivel az elektromotoros erő a potenciált meghatározó ion(ok) aktivitásától függ, ezért – ismert ionkoncentráció esetén – elektromotoros erő méréssel a közepes ionaktivitási együttható meghatározható.

Töltse meg a negyedik elektródedényt a  $0,05 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú AgNO<sub>3</sub>-oldattal. Mérje meg a  $0,050 - 0,0010$ ;  $0,050 - 0,010$  és a  $0,050 - 0,10 \text{ mol/dm}^3$  AgNO<sub>3</sub>-koncentrációjú

oldatpárokból összeállított galvánelemek elektromotoros erejét. A mérések között az elektródot és a hégércső végét is alaposan öblítse le a mérendő oldattal. A (207-4) egyenlet alapján számolja ki mindhárom esetben a  $0,050 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú oldat aktivitását ( $a_{\text{Ag}^+; 0,05 \text{ M}}$ ), majd a közepes ionaktivitási együtthatót ( $\gamma_{\pm}$ ). Átlagolja a három  $\gamma_{\pm}$  értéket, és az átlageredményt hasonlítsa össze a 207-1. táblázatban szereplő értékekkel.

#### 4. feladat: Ezüst-halogenid oldhatósági szorzatának meghatározása

Az AgX összetételű ezüst-halogenidek (pontosabban az AgCl, AgBr és AgI) vízben rosszul oldódó sók. Telített oldatukra megadható egy módosított egyensúlyi állandó, az oldhatósági szorzat ( $L$ ):

$$L = [\text{Ag}^+][\text{X}^-] \quad (207-5)$$

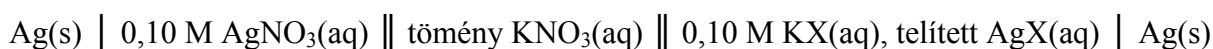
ahol a szögletes zárójelk egyensúlyi koncentrációkat jelölnek.

Termodinamikai jelentősége az aktivitásokkal megadott oldhatósági szorzatnak ( $K_{\text{sol}}$ ) van. Erre igaz ugyanis maradéktalanul, hogy adott hőmérsékleten állandó, és nem függ például az ionkoncentrációktól. Az aktivitásokkal megadott oldhatósági szorzatot a következő:

$$K_{\text{sol}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{X}^-} \quad (207-6)$$

$K_{\text{sol}}$  értékét könnyen és pontosan meghatározhatjuk egy megfelelően összeállított koncentrációs galvánelem elektromotoros erejének mérésével. Az elektromotoros erőből ugyanis az  $\text{Ag}^+$ -aktivitás számítható.

Mivel az ezüst-halogenidek vízben rosszul oldódnak, ezért telített oldatukban az ionaktivitás nagyon kicsiny. Ennek a nagyon kicsiny ionaktivitásnak a meghatározása nagyon bizonytalan lenne, ha a koncentrációs galvánelem egyik elektródja a vízben telített ezüst-halogenid lenne. Pontosabb a mérés, ha a telített oldat jelentős és ismert koncentrációban (pl.  $0,10 \text{ mol/dm}^3$ ) tartalmazza a halogenidiont ( $\text{X}^-$ ). Így egyrészt eleve ismerjük a halogenidion aktivitását (pl.  $0,10 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú KX-oldatban  $a_{\text{X}^-} = 0,079$ ), másrészt egy olyan másodfajú elektródot hozunk létre, amely tompítja az elektród polarizációja révén fellépő koncentrációváltozást, azaz stabilizálja a meghatározni kívánt kis abszolút értékű ezüstion-aktivitást. Mérőrendszerünk felépítése tehát a következő:



( $\mid$  fázishatárokat jelöl,  $\parallel$  pedig a két oldat közötti membránt.)

Az  $\text{Ag} \mid \text{AgX}, \text{KX}$  másodfajú elektród potenciálját leíró összefüggéshez fejezzük ki a (207-6) egyenletből a telített oldatra vonatkozó fémion aktivitást:

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{K_{\text{sol}}}{a_{\text{X}^-}} \quad (207-7)$$

Ezt az értéket helyettesítsük be a (207-4) egyenlet nevezőjében levő fémion aktivitás helyére. A halogenidionra vonatkozó közepes ionaktivitási együttható értéke: 0,079, így a fenti galvánelem elektromotoros ereje 25 °C-on:

$$E = 0,0592(\text{V}) \cdot \lg \frac{0,072 \cdot 0,079}{K_{\text{sol}}} \quad (207-8)$$

A galvánelem elektromotoros erejét ( $E$ ) megmérve az oldhatósági szorzat a (207-8) egyenlet segítségével kiszámolható.

**FIGYELEM:** Az ezüst-halogenidek fényérzékenyek, ezért siessen a velük való műveletekkel, mert könnyen elbomlanak, megszürkülnek! A mérés elvégzése után alaposan öblítse ki a mérőcellát és tisztítsa meg az ezüst-halogenid nyomoktól.

Az oldhatósági szorzat meghatározásához készítsen a 0,10 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú AgNO<sub>3</sub>-oldat és a 0,10 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú KX-oldat ("lecsapószer") felhasználásával AgX csapadékot a következőképpen: az egyik elektródedénybe töltött KX-oldatoz cseppentsen 1-2 csepp AgNO<sub>3</sub>-oldatot. A csapadék leválása után merítse az egyik ezüstelektrodát az oldatba. Ezt kapcsolja össze a már korábban is használt, Ag(s) | 0,100 mol/dm<sup>3</sup> AgNO<sub>3</sub>-oldat összetételű elektróddal. Mérje meg a kapott galvánelem elektromotoros erejét, majd abból a (207-8) egyenlet alapján számolja ki az AgX csapadék oldhatósági szorzatát.

A 207-2. táblázat alapján állapítsa meg, hogy milyen csapadékról volt szó.

**207-2. táblázat:** Különböző ezüst-halogenidek aktivitásokkal megadott oldhatósági szorzata 25 °C-on

Vegyület:	AgCl	AgBr	AgI
$K_{\text{sol}}$	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$7,7 \cdot 10^{-13}$	$1,5 \cdot 10^{-16}$

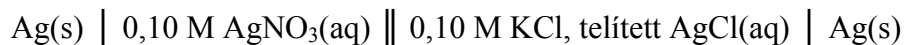
## Ellenőrző kérdések

### Elméleti kérdések:

1. Galvánelemek fogalma. Az elektromotoros erő és összetevői.
2. A diffúziós potenciál és kiküszöbölésének lehetősége.
3. Az elektromotoros erő kísérleti meghatározása.
4. Az elektródpotenciál fogalma, a Nernst-Peters-féle összefüggés.
5. Koncentrációs galvánelemek fogalma, elektromotoros ereje.

### Számítási feladatok:

1. Egy 0,10 és 0,010 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú AgNO<sub>3</sub>-oldatokból összeállított koncentrációs galvánelem elektromotoros ereje 25 °C-on 53,7 mV. Mennyi a 0,010 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú AgNO<sub>3</sub>-oldat közepes ionaktivitási együtthatója, ha a 0,10 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjúé 0,72?
2. Mennyi lesz a következő galvánelem elektromotoros ereje 25 °C-on?



A 0,10 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú AgNO<sub>3</sub>-oldat közepes ionaktivitási együtthatója 0,72, a 0,10 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú KCl-oldaté 0,79. Az AgCl aktivitásokkal megadott oldhatósági szorzata:  $K_{\text{sol}} = 1,6 \cdot 10^{-10}$ .

3. Számolja ki az ólom(II)-ionok koncentrációját PbI<sub>2</sub> telített vizes oldatában. Az ólom(II)-jodid koncentrációkkal megadott oldhatósági szorzata 25 °C-on:  $L = 1,66 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$ .

## 208. Diffúziós együttható meghatározása rétegződési módszerrel

*Elvégzendő feladat: Szacharóz diffúziós együtthatójának a meghatározása rétegződési módszerrel.*

### **Irodalom:**

Dr. Póta György: Fizikai kémia gyógyszerészhallgatók számára, Kossuth Egyetemi Kiadó, 8.2. fejezet

<http://phys.chem.elte.hu/tanarlab/meres/diff-sch/diff-sch.htm>

### **Elméleti alapok**

A diffúzió jelenségét leíró differenciálegyenleteket Fick-törvényeknek is nevezik. A gyakorlat során cukoroldat felhasználásával a szacharóz diffúziós együtthatóját ( $D$ ) határozzuk meg. A Fick II. törvényét leíró differenciálegyenlet (208-1) jó közelítéssel megoldható híg oldatok, illetve kis koncentrációkülönbségek esetén a peremfeltételek ismeretében. A fontosabb feltételezések:

- a) csak az oldott anyag vándorlását vesszük figyelembe,
- b) a hőmérséklet minden pontban azonos,
- c) anyagtranszport csak a tér egy kitüntetett irányába ( $y$ ) van.

Ilyen feltételek esetén a  $c = c(y,t)$  függvény ki kell elégítse a Fick II törvényének nevezett parciális másodrendű differenciálegyenletet (208-1).

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_y = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}\right)_t \quad (208-1)$$

Szabad diffúzió esetén az  $y = 0$  helyen éles határfelülettel elválasztott oldatot, illetve oldószert tartalmazó (vertikális vagy horizontális elhelyezkedésű) diffúziós oszlop két végén a kísérlet ideje alatt gyakorlatilag nem következik be koncentrációváltozás. A diffúziós oszlop hossza tehát végtelennek tekinthető. Ennek figyelembe vételével megadhatók a megoldás peremfeltételei. Például a határoltan egydimenziós diffúzió esetén a peremfeltétel:  $y = +\infty$  esetén  $c = c_1$ , és  $y = -\infty$  esetén  $c = c_2$ , valamint az  $y = 0$  helyen minden  $t$  időpontban  $c = \frac{c_1 + c_2}{2}$ . Ekkor a Fick II. egyenletének megoldása (208-2):

$$c = c(y,t) = c_1 + \frac{c_2 - c_1}{2} \left( 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{y}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\gamma^2} d\gamma \right) \quad (208-2)$$

ahol  $c_1 < c_2$ , és a zárójelben lévő kifejezés második tagja egy  $\gamma$  önkényes integrálási változót tartalmazó Gauss-féle hibafüggvény-integrál. (A differenciálegyenlet megoldását részletesen lásd: Alexits Gy., Fenyő I.: Matematika vegyészek számára, Tankönyvkiadó, 1951, 335. oldal, vagy Póta György: Mathematical Problems for Chemistry Students, Elsevier, 2006, 63. oldal.) Ellenőrizhetjük, hogy ez a megoldás kielégíti a (208-1) differenciálegyenletet és a peremfeltételeket is. A mérési eredmények kiértékelésére alkalmas összefüggés megtalálásához az egyes  $y$  értékekhez tartozó koncentrációadatokat helyett célszerűbb a koncentrációgradienst kifejezni (208-2) parciális deriválásával:

$$\frac{\partial c}{\partial y} = -\frac{c_2 - c_1}{2\sqrt{\pi Dt}} \cdot e^{-\frac{y^2}{4Dt}} \quad (208-3)$$

Bizonyítható, hogy a koncentrációgradiensnek bármely időpontban csak az  $y = 0$  pontban lehet szélsőértéke, és ebben a pontban:

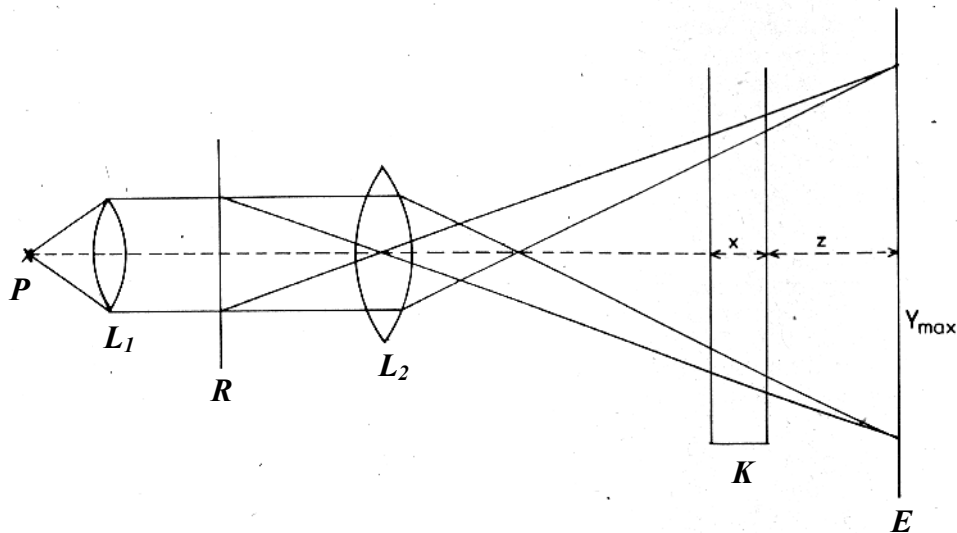
$$\left( \frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=0} = -\frac{c_2 - c_1}{2\sqrt{\pi Dt}} \quad (208-4)$$

A (208-4) egyenlet értelmében tehát egy  $t$  időponthoz tartozó maximális  $dc/dy$  értékből a diffúziós együttható értéke kiszámítható. Igazolható, hogy az  $y = 0$  pontban bármely  $t > 0$  időpillanatban  $c = \frac{c_1 + c_2}{2}$ . Ennek fizikai jelentése, hogy a határreteg pillanatszerűen kialakul, és ott mindvégig a koncentrációk átlagos értéke tapasztalható.

Oldatok esetében kézenfekvő a koncentráció és a törésmutató közötti lineáris kapcsolat felhasználása. Szűk koncentrációtartományon belül a törésmutató jó közelítéssel arányos a koncentrációval, azaz a koncentráció-gradiens maximális értékére vonatkozó (208-4) összefüggést a törésmutató-gradiensre felírva a következő összefüggéshez jutunk:

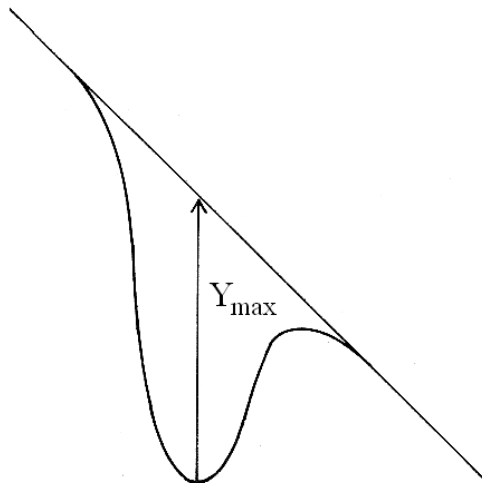
$$\left( \frac{dn}{dy} \right)_{y=0} = -\frac{n_2 - n_1}{2\sqrt{\pi Dt}} \quad (208-5)$$

Így a két oldat törésmutatója, valamint az adott időponthoz tartozó maximális törésmutató-gradiens ismeretében a diffúziós együttható számítható. Ehhez a 208-1. ábrán látható kísérleti berendezést alkalmazzuk.



208-1. ábra: A kísérleti berendezés vázlata

A  $P$  pontszerű fényforrásból érkező sugarakat a  $L_1$  kondenzorlencsével párhuzamossá tesszük, és a  $45^\circ$ -os ferde résen ( $R$ ) vezetjük át. A rés nagyított képét a  $L_2$  lencsével a  $K$  küvettán keresztül leképezzük az  $E$  ernyőre. A küvettát úgy állítjuk be, hogy a réskép a küvetta átlójába essék. Eddig a jelig fogjuk a desztillált víz alá rétegezni a sóoldatot; ez a jel felel meg összefüggéseink  $y=0$  helyének. Az  $E$  ernyőre A4 méretű papírt erősítünk a réskép és eltérésének rögzítésére. A papíron a következő résképet láthatjuk:



208-2 ábra: A kapott réskép

A rés képét élesre állítjuk, s az ernyőn levő papírra a megjelenő résképet felrajzoljuk. Az éles, jól leolvasható kép érdekében minél keskenyebb résképet kell beállítani, de nem túl keskeny, mert akkor leolvashatatlanul fényszegény az ernyőkép. (A rés be van állítva, azt ne változtassuk meg. Ha kell, kérjük az oktató segítségét.) Ha a résképet nem, vagy csak gyengén észleljük, helyezünk ideiglenesen papírlapot a küvetta mögé. Ezen a rés képe

jobban észlelhető. Az  $Y_{\max}$  eltérítés a küvetta és az ernyő közötti távolsággal arányos, és így annál pontosabb lesz a mérés eredménye, minél nagyobb ez a távolság.

A törésmutatónak a helyvel való változását a Schlieren-jelenség alapján vizsgáljuk. A „schlier” az optikai közegek (pl. az üvegek, vagy a jelen diffúziós elrendezés) törésmutató-inhomogenitása. Ez az egyenes vonalak látszólagos elgörbülésében mutatkozik meg. A Schlieren-módszer a szándékosan előállított Schlieren-jelenségen alapszik. Nem kívánatos a schlier az optikai üvegeknél, más esetekben szándékosan állítják elő, pl. gyors áramlások, örvénylések detektálására. A Schlieren-módszernél alkalmazott optikai pad (lásd: a mérés leírása és az 208-1. ábra) paramétereiből (X,Y,Z) levezethető:

$$\frac{dn(y)}{dy} = \frac{Y(y)n_0}{ZX} \quad (208-6)$$

ahol  $n_0$  a levegő törésmutatója. Ahogy a korábbiakban megmutattuk, a törésmutató-gradiens abszolút értéke az  $y = 0$  pontban maximális, és így az ehhez tartozó  $Y(y)$ , vagyis az eltérítés mértéke is maximális lesz ( $Y_{\max}$ ). Az  $y = 0$  pontra tehát a (208-5) és (208-6) egyenletek összevetésével megkapjuk a mérések kiértékelésére alkalmas összefüggést:

$$\frac{1}{Y_{\max}^2} = \frac{4Dn_0^2\pi}{(n_2 - n_1)^2 Z^2 X^2} t \quad (208-7)$$

Tehát ha az  $1/Y_{\max}^2$ -ot ábrázoljuk a  $t$  függvényében, akkor a kapott egyenes meredekségéből  $D$  kiszámítható (a levegő törésmutatója:  $n_0 = 1,00029$ , az oldószer törésmutatója:  $n_1 = n_{\text{víz}} = 1,332988$ ,  $n_2$  a cukoroldat kísérletileg meghatározott törésmutatója,  $X$  a küvetta szélessége,  $Z$  pedig a küvetta és az ernyő távolsága). Ha a hosszúságot méterben és az időt másodpercben fejezzük ki, a diffúziós együtthatót  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$  egységben kapjuk.

### **Otthon előre elvégzendő feladat:**

- Adja meg a szacharóz szerkezeti képletét és moláris tömegét.
- Számítsa ki, hogy 250,0 cm<sup>3</sup> 15, 17,5, illetve 20 vegyes%-os cukor törzsoldat készítéséhez hány gramm cukrot kell kimérni. (A gyakorlat során a gyakorlatvezető fogja megmondani, hogy ezek közül melyiket kell ténylegesen elkészíteni.)

## **A gyakorlata leírása**

### **Szükséges anyagok, eszközök:**

mérőberendezés (az optikai padon összeszerelve)  
küvetta  
csapos pipetta (a rétegzéshez)  
RL-3 refraktométer  
cukoroldat

### **1. feladat: Adott koncentrációjú cukoroldat készítése és törésmutatójának a meghatározása**

Hígítsa kétszeresére a kiadott cukor-törzsoldatot, majd mérje meg a törésmutatóját mind az eredeti, mind a hígított oldatnak RL-3 refraktométerrel.

### **2. feladat: A diffúziós együttható meghatározásához szükséges mérés elvégzése**

A készülék összeszerelve az optikai padon van. A cukoroldat alárétegzése speciális, kapilláris végű csapos pipettával történik. A pipettát buborékmentesen kell feltölteni a vizsgálandó cukoroldattal.

Töltsön a küvettába jelig desztillált vizet, és a csapos pipetta segítségével óvatosan (4-5 cm<sup>3</sup>/perc sebességgel) rétegezze a desztillált víz alá a vizsgálandó cukoroldatot. Vigyázzon, hogy a pipetta szára ne tartalmazzon levegőt, és alárétegzéskor a pipetta leérjen a küvetta aljára!

Az alárétegzéshez a csapot ki kell nyitni. A kellő szintig való megtöltés után zárja el a csapot, és jegyezze fel az alárétegzés idejét. A műveleteket rezgésmentesen végezze el. Komoly hibaforrás lehet a túl gyors, vagy túl lassú alárétegzés, illetve a mérőhelyet érő mechanikai hatás (keveredés). A rétegzést addig folytassa, míg el nem éri az előzőleg megrajzolt réskép felének megfelelő magasságot. Az alárétegzés befejezésekor az ernyőn a

208-2. ábra szerinti képet látja. Ha a rés képe hullámos vagy elmosódott, az oldatok között keveredés lépett fel, és ekkor az alárétegzést meg kell ismételni.

Az alárétegzés befejezése után kezdje meg a maximális eltérítés-idő értékpárok feljegyzését. A törzsoldat esetén 5, a hígított oldat esetében pedig 3 percenként jelölje meg az ernyőn (a milliméterpapíron) a maximális eltérítés helyét. A mérés teljes ideje egy-egy oldatra 30-30 perc legyen. A megfelelő számú – általában 8-10 – értékpár feljegyzése után mérje le a küvetta vastagságát ( $X$ ), valamint a küvetának az ernyőtől való távolságát ( $Z$ ).

A lámpát szigorúan csak az észlelés idejére szabad bekapcsolni. Ilyenkor a laborban legyen sötét!

### 3. feladat: A diffúziós együttható meghatározása

Az észleléseket tartalmazó papíron a bejelölt pontokat kösse össze, és a kapott egyenesen mérje le az eredeti résképtől való távolságokat ( $Y_{\max}$  értékek). Ábrázolja az  $1/Y_{\max}^2$  értékeket az idő ( $t$ ) függvényében. A kapott adatokból szerkesztett egyenes a várttól eltérően általában nem az origón halad keresztül, ugyanis az alárétegzés körülményei, valamint egyéb, a diffúziót befolyásoló kezdeti hatások miatt úgy tűnik, mintha a diffúzió már az általunk  $t = 0$  s-nak tekintett időpont előtt megindult volna ( $\Delta t$ ). Ekkor az ábrázolt egyenest  $1/Y_{\max}^2 = 0$  értékig extrapolálva meghatározhatja a diffúzió megindulásának pontos időpontját.

Számítsa ki a diffúziós együttható értékét az  $1/Y_{\max}^2 - t$  értékpárookra illesztett egyenes meredekségéből, a (208-7) összefüggés alapján. A diffúzió megindulására vonatkozó korrekciós idő a tengelymetszet és az iránytangens hányadosával adható meg.

## Ellenőrző kérdések

### Elméleti kérdések:

1. Diffúzió, diffúziós együttható.
2. Fick I. és II. törvénye.
3. A törésmutató mérése.
4. Mit nevezünk szabad diffúziónak?

### Számítási feladatok:

1. Számolja át a (közvetlenül kiszámolt)  $\text{cm}^2/\text{perc}$  mértékegységet (a beadandó)  $\text{m}^2/\text{s}$  mértékegységbe. Mennyivel kell ehhez a számértéket szorozni/osztani?
2. Schlieren-módszerrel diffúziós együtthatót határoztunk meg egy oldatban, ahol a kapott réskép 2 óra alatt átlagosan 3 cm-t változott. Határozza meg a diffúziós együttható értékét, ha ismertek a következő adatok:  $n_0 = 1,00029$ ;  $n_1 = 1,3329$ ;  $n_2 = 1,468$ ;  $Z = 2 \text{ cm}$ ;  $X = 1 \text{ cm}$ .
3. Schlieren-módszerrel diffúziós együtthatót határoztunk meg egy oldatban. Mennyi ideig kell mérni, hogy a kapott réskép 2 cm-t változzon, ha ismertek a következő adatok:  $n_0 = 1,00029$ ;  $n_1 = 1,3329$ ;  $n_2 = 1,468$ ;  $Z = 2 \text{ cm}$ ;  $X = 1 \text{ cm}$ , a diffúziós együttható értéke pedig  $8,7 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ .

## ***209. A trisz(oxaláto)vas(III) komplexion fotokémiai bomlásának tanulmányozása***

***Elvégzendő feladat:*** *A fotokémiai reakció sebességi egyenletének meghatározása. Az időegység alatt térfogategységben abszorbeált fotonok számának kiszámítása.*

### **Irodalom:**

Dr. Póta György: Fizikai kémia gyógyszerészhallgatók számára, Kossuth Egyetemi Kiadó, 11.7. fejezet

Michael J. Pilling, Paul W. Seakins: Reakciókinetika, Nemzeti Tankönyvkiadó, 12. fejezet: Fotokémia

<http://www.britannica.com/eb/topic-436389/oxalic-acid>

<http://www.iupac.org/publications/pac/2004/pdf/7612x2105.pdf>

P.W. Atkins: Fizikai Kémia III. 27.3. Fotokémiai Reakciók. Tankönyvkiadó, Budapest, 1992, 819.o. Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2002, 1003. o.

## **Elméleti alapok**

A fény és a reagáló kémiai rendszerek kölcsönhatása nagyon fontos területe a kémia tudományának és gyakorlatának. Ebbe a tárgykörbe tartoznak a fény hatására végbemenő reakciók, amelyeket fotokémiai folyamatoknak nevezünk, valamint azok a kémiai reakciók is, amelyeket fényemisszió (kemilumineszcencia) kísér. A fotokémiai reakciókban a folyamat lejátszódásához szükséges aktiválási energiát részben, vagy teljes egészében az elnyelt fény energiája adja. Az elnyelt fotonok gerjesztett elektronállapotba hozzák a reaktánsmolekulákat, amelyek ezáltal reakcióképesé válnak. Ezekben az esetekben a reakciók sebességét nem a termikus energia Maxwell-Boltzmann-féle eloszlása szabja meg, hanem az elnyelt fotonok száma. Ennek az a következménye, hogy a fotokémiai reakciók sebessége alig, vagy egyáltalán nem függ a hőmérséklettől, vagyis az Arrhenius-féle egyenlet alapján meghatározott aktiválási energia kicsi vagy nulla. Különös érdekesség, hogy a sok reakcióból álló reakciórendszerekben szelektíven lehet gyorsítani egyik vagy másik komponens-folyamatot megfelelő hullámhosszúságú sugárzás segítségével, míg a termikus reakciók esetében a hőmérséklet növelésével ilyen szelektív gyorsítás nem érhető el.

## A fotokémia négy alaptörvénye:

### 1. Fotokémiai reakciót csak a rendszer által elnyelt fény idézhet elő (*Grotthus-Draper*):

Másképpen ez azt jelenti, hogy pl. egy teljesen színtelen oldatot hiába világítunk meg akármilyen nagy intenzitású látható fényvel, a benne lejátszódó reakciókat biztosan nem fogja gyorsítani a fény, hiszen a színtelen oldat nem nyeli el a látható fény egyik komponensét sem. A színes oldatok fényelnyelésének mértéke arányos a fényelnyelő anyag koncentrációjával és a fényúthosszal, amit kvantitatívan a Lambert-Beer-törvény fejez ki.

**2. Egy molekula csak egy fénykvantumot abszorbeál, és ezáltal aktiválódik (*Stark-Einstein*):** Arra tehát általában nincs lehetőség, hogy ha egy fénykvantum energiája nem elég az aktiváláshoz, akkor esetleg több kvantum együttesen biztosíthatná az adott részecske számára a szükséges energiát. Azaz általában ha egy elnyelt fénykvantum nem fedezi az aktiváláshoz szükséges energiát, akkor nem következik be fotokémiai reakció. *(Ez alól azonban kétféle kivételt is ismerünk: (i) Az újabban alkalmazott lézersugarak intenzitása olyan nagy lehet, hogy egy molekula több fotont is képes elnyelni. (ii) Biológiai rendszerekben, nevezetesen a zöld növények és a cianobaktériumok elektrontranszportjának elektron donor molekulája a víz. Mivel a víz egy gyenge redukálószer, ezért a víz elektronjait két látható fény hullámhosszába tartozó energiájú fotonnal kell gerjeszteni ahhoz, hogy a NADP-t redukálni tudják, ezért ezen organizmusok fotoszintetikus elektrontranszportláncában két fotorendszer működik közre.)*

**3. A fotokémiai reakciók előrehaladása arányos a fényintenzitás és a besugárzási idő szorzatával (*Bunsen-Roscoe*):** Minél nagyobb a fotonsűrűség a reakcióterben és minél hosszabb a besugárzási idő, annál több reaktánsmolekula gerjesztődik. Ennek megfelelően annál több reaktánsmolekula alakul át terméké, és annál nagyobb mértékben halad előre a reakció.

**4. A foton energiája megadható a Planck-állandó ( $h$ ) és a foton frekvenciájának ( $\nu$ ) szorzataként (*Einstein-Planck*):**

$$E = h \cdot \nu \quad (209-1)$$

A nagyobb frekvenciájú (kisebb hullámhosszú) fény energiája tehát nagyobb, ezért az UV-fény sokkal gyakrabban vált ki kémiai reakciót, mint a kisebb frekvenciájú látható fény. A látható tartományon belül pedig a kék fény hatékonyabb lehet a nagyobb hullámhosszú vörösénél kémiai reakciók aktiválásában.

## Kvantumhasznosítási tényező:

Általában nem minden elnyelt foton vált ki kémiai átalakulást, hiszen a gerjesztett molekulák fizikai relaxációjára is van lehetőség ezekben a rendszerekben. A **primer kvantumhasznosítási tényező** (vagy más szóval **kvantumhatásfok**) azt fejezi ki, hogy egy foton elnyelődése egy reaktánsmolekulából hány elsődleges termék képződéséhez vezet, azaz

hogy mi a fotokémiai lépés hatékonysága. A primer kvantumhasznosítási tényező értéke ennek megfelelően 0 és 1 közötti lehet.

Egy másik fontos jellemző a **kvantumhasznosítási tényező** ( $\Phi$ ), amely azon reaktánsmolekulák száma, amelyek egy foton elnyelődése következtében átalakulnak:

$$\Phi = \frac{\Delta N_R}{\Delta N_F} \quad (209-2)$$

ahol  $\Delta N_R$  a fotokémiai reakcióban átalakult molekulák száma (más szóval a hatásos fotonok száma),  $\Delta N_F$  pedig az összesen elnyelt fotonok száma. Ebből következik, hogy a koncentrációk megváltozásából meghatározott kvantumhasznosítási tényező egynél nagyobb is lehet. Ez akkor fordulhat elő, amikor a primer fotokémiai folyamatot termikus reakciók követik. A mellékreakciók következtében sokkal több molekula alakulhat át, mint amennyit az elnyelt fotonok a primer fotokémiai reakcióban aktiváltak. Ilyenek például a fotoiniciált láncreakciók. Ezeknek a kvantumhasznosítási tényezője akár  $10^4$  nagyságrendű is lehet.

### A fotokémiai reakciók sebességi egyenlete:

A valódi fotokémiai reakciók általános sebességi egyenlete a következő:

$$-\frac{dc_{akt}(t)}{dt} = \sum_{\lambda} \left( I_{\lambda} \cdot \Phi_{\lambda} \cdot \left( 1 - 10^{-A(\lambda,t)} \right) \cdot \left( \frac{A_{akt}(\lambda,t)}{\sum_i A_i(\lambda,t)} \right) \right) \quad (209-3)$$

ahol:

$c_{akt}(t)$  a fotoaktív részecske koncentrációja, adott időpillanatban ( $\text{mol}/\text{dm}^3$ ),

$I_{\lambda}$  az oldat térfogategységébe időegység alatt belépő, adott hullámhosszúságú fotonok anyagmennyisége ( $\text{mol dm}^{-3} \text{perc}^{-1}$ ),

$\Phi_{\lambda}$  az adott hullámhosszra jellemző kvantumhasznosítási tényező,

$A(\lambda,t)$  az oldat abszorbanciája adott  $\lambda$  hullámhosszon, adott  $t$  időpillanatban,

$A_{akt}(\lambda,t)$  a fotoaktív részecske abszorbanciája adott hullámhosszon, adott időpillanatban,

$A_i(\lambda,t)$  az oldatban jelen lévő fényelnyelő részecskék ( $i$ -edik) abszorbanciája adott hullámhosszon, adott időpillanatban.

A hullámhossz szerinti összegzést arra a hullámhossztartományra kell elvégezni, ahol a fotoaktív részecskének elnyelése van. Az utolsó (súlyozó) tagban minden részecskét figyelembe kell venni, aminek ebben a hullámhossztartományban van elnyelése.

Ha az oldatban nincs olyan részecske, melynek spektruma átfed a vizsgált fotoaktív részecske spektrumával, akkor a sebességi egyenlet egyszerűsödik:

$$-\frac{dc_{akt}(t)}{dt} = \sum_{\lambda} \left( I_{\lambda} \cdot \Phi_{\lambda} \cdot \left( 1 - 10^{-A_{akt}(\lambda,t)} \right) \right) \quad (209-4)$$

Amennyiben a fotoaktív részecske a kísérletek teljes ideje alatt gyakorlatilag teljes mértékben elnyeli az oldatra eső fényt adott hullámhossztartományban (azaz  $A_{akt}(\lambda) \geq 2$  minden időpillanatban), akkor egy egészen egyszerű sebességi egyenlethez jutunk:

$$-\frac{dc_{akt}(t)}{dt} = \sum_{\lambda} (I_{\lambda} \cdot \Phi_{\lambda}) \quad (209-5)$$

Csak kis hibát vétünk, ha ezt az egyenletet átalakítjuk a következőképpen:

$$-\frac{dc_{akt}(t)}{dt} = I \cdot \Phi \quad (209-6)$$

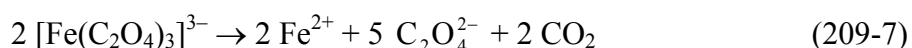
ahol  $I$  az oldat térfogategységébe időegység alatt belépő fotonok anyagmennyisége adott hullámhossztartományra összegezve ( $\text{mol dm}^{-3} \text{perc}^{-1}$ ),  $\Phi$  pedig az adott hullámhossztartományra vonatkozó átlagos kvantumhasznosítási tényező.

### Aktinometria:

A kémiai aktinometria célja, hogy ismert mechanizmusú és kvantumhasznosítási tényezőjű, egyszerű fotokémiai reakciók segítségével meghatározzuk a besugárzó fény fotonintenzitását. E nélkül ugyanis ismeretlen fotokémiai reakciók kvantumhasznosítási tényezője nem számítható ki.

Az oxálsavnak uranilionokkal szenzibilizált fotokémiai bomlása a leggyakrabban alkalmazott reakció aktinometriás mérésekre. Tekintettel az uranilion egészséget károsító hatására, a gyakorlaton más folyamatot, a trisz(oxaláto)vas(III) fotobomlását tanulmányozzuk.

Az oxálsav tiszta vizes oldata színtelen, nem nyel el látható fényt. A közeli UV-tartományban sincs elnyelése, tehát látható- vagy közeli UV-besugárzás hatására nem következhet be fotokémiai reakció (a fotokémia 1. alaptörvénye szerint). Így az oxálsav önmagában nem is használható aktinométerként. Azonban fémion-komplexei, például vas(III)-komplexe jó fényelnyelő közeli UV-tartományban, és fotobomlást szenved a besugárzás alatt. A reakció kvantumhasznosítási tényezője jól ismert, ezért a trisz(oxaláto)vas(III) komplexet használjuk a fotokémiai kísérlet elvégzésére. A  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  komplexion fotoredukcióját savas vizes oldatban a következő reakcióegyenlet írja le:



A komplexion fényelnyelési maximuma 275 nm-nél van, ezért ennek a hullámhossznak a környezetében hatékony a besugárzás.

A reakcióban keletkező  $\text{Fe}^{2+}$ -ionok *o*-fenantrolinnal (phen) intenzív vörös színű, ferroinnak nevezett komplexet képeznek ( $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ ), amelynek koncentrációja 510 nm-en

végzett abszorbanciaméréssel könnyen meghatározható. A fotobomlás tehát célszerűen úgy követhető, hogy egyre hosszabb időtartamú besugárzásnak kitett mintákat *o*-fenantrolinnal reagáltatunk, és ezeknek az oldatoknak spektrofotométerben mérjük a fényelnyelését 510 nm-en. Ezen a módon követve a fotoreakciót, vizsgálhatjuk annak kinetikáját; meghatározhatjuk az aktinométer és a fényintenzitás reakció-részrendjét.

A trisz(oxaláto)vas(III) rendszer jól használható aktinometriás célokra, különösen akkor, ha olyan körülményeket alkalmazunk, amelyek mellett a reakció sebességi egyenlete a teljes időintervallumban a meglehetősen egyszerű (209-6) egyenletnek felel meg. Ha sikerül ilyen körülményeket biztosítani és igazolni a sebességi egyenletet, akkor mérési eredményeinkből könnyen számítható az alkalmazott megvilágításra jellemző fotonintenzitás. A (209-6) egyenletet a fotokémiai reakció termékére megoldva:

$$c_{\text{Fe}^{2+}}(t) = I \cdot \Phi \cdot t \quad (209-8)$$

$$A_{\text{ferroin},510\text{nm}}(t) = \varepsilon_{\text{ferroin},510\text{nm}} \cdot c_{\text{Fe}^{2+}}(t) \cdot l \quad (209-9)$$

ahol:

$c_{\text{Fe}^{2+}}(t)$  a  $t$  ideig tartó megvilágítás során keletkezett  $\text{Fe}^{2+}$  koncentrációja ( $\text{mol dm}^{-3}$ ),

$A_{\text{ferroin},510\text{ nm}}(t)$  a  $t$  ideig tartó megvilágítás során keletkezett  $\text{Fe}^{2+}$  *o*-fenantrolinnal képzett komplexének ( $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ ) abszorbanciája 510 nm-en,

$\varepsilon_{\text{ferroin},510\text{nm}}$  a ferroin moláris abszorbanciája 510 nm-en ( $11361 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ ),

$l$  a mérőküvetta fényúthossza (1,00 cm),

$t$  a besugárzás időtartama (perc),

$\Phi = 1,05$ .

A gyakorlat első célja tehát az, hogy igazoljuk, a trisz(oxaláto)vas(III) fotokémiai bomlását az általunk alkalmazott körülmények között valóban a (209-6) sebességi egyenlet írja le.

Az aktinométeroldatokat adott ideig megvilágítjuk, majd a fentebb ismertetett módszerrel megmérjük az ez idő alatt keletkezett  $\text{Fe}^{2+}$  koncentrációját. Ezeket a koncentrációkat ábrázoljuk a besugárzási idő függvényében. Amennyiben az aktinométer reakció-részrendje valóban nulla, a kapott kinetikai függvénynek egyenesnek kell lennie.

A megvilágítás fotonintenzitását az aktinométeroldat és a fényforrás közötti rés átmérőjének változtatásával tudjuk szabályozni. A fentebb leírt kísérletsorozatot elvégezzük további két résmérettel. A kapott kinetikai görbék meredekségét (reakciósebesség) ábrázoljuk a résekre jellemző relatív fényintenzitás függvényében; megállapítjuk a fényintenzitás reakció-részrendjét.

Miután igazoltuk, hogy a fotoreakció sebességi egyenlete az alkalmazott körülmények közt valóban a (209-6) egyenlet, a kvantumhasznosítási tényező ismeretében kiszámítjuk az aktinométer oldat térfogategységébe időegység alatt belépő fotonok mennyiségét a különböző résátmérők esetében.

### Otthon elvégezendő feladatok:

- Egy fotokémiai reakció sebessége a négyszeresére nő, ha a fényintenzitást a kétszeresére növeljük; kilencszeresére, ha háromszorosára növeljük. Mennyi a fényintenzitás részrendje a fotoreakció sebességi egyenletében? Milyen alakú görbét kapunk, ha a fényintenzitás függvényében ábrázoljuk a reakciósebességet?
- Számítsa ki a következő feladatot (a megoldás minden lépése legyen feltüntetve a jegyzőkönyvében): Egy reakcióra a kvantumhasznosítási tényező 290 nm-en 0,3.
  - a) Mennyi ideig kell egy 100 W-os lámpával besugározni a mintát, hogy 1 mol reaktáns elbomoljon?
  - b) Hány db. 290 nm-es foton távozik a lámpából ennyi idő alatt ha feltételezzük, hogy más anyag nem nyel el ezen a hullámhosszon?

## A gyakorlat leírása

**FIGYELEM:** A gyakorlat során UV-lámpával dolgozunk. A lámpa fényébe ne nézzünk bele, mert súlyos szemsérülést okozhat! Az *o*-fenantrolin aromás szerves ligandum, vigyázzunk, hogy bőrre ne kerüljön!

### Szükséges anyagok, eszközök:

spektrofotométer és küvetta  
UV-lámpa kvarc reakcióedénnyel  
mérőlombik, pipetták, főzőpoharak

### 1. feladat: Oldatok készítése

A kiadott, elporított  $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$  kristályokból készítsen  $50,00 \text{ cm}^3$  oldatot úgy, hogy az kénsavra nézve  $0,050 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú legyen ( $c_{akt} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ). Amint a kristályok feloldódtak, rögtön burkolja be a mérőlombik teljes üvegfelületét alufóliával. A törzsoldatot a szekrényben tartsa, mindig csak kis részleteket vegyen ki belőle tiszta, száraz edénybe, és amit nem használ fel ebből, azt öntse ki. *Minden műveletet, amit az aktinométeroldattal végez, a lehető leggyorsabban és átgondoltan tegye, mert az oldat a laboratóriumi megvilágítás hatására is bomlik! Ha túl hosszú ideig teszi ki az oldatot a laboratórium fényének, az kiértékelhetetlenné teheti eredményeit!*

A kiadott  $15,0 \text{ cm}^3$  *o*-fenantrolin-tartalmú reagensoldathoz mérjen  $23,00 \text{ cm}^3$   $1,0 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú nátrium-acetátot és  $15,00 \text{ cm}^3$   $0,50 \text{ mol/dm}^3$  kénsavoldatot. Mérjen szét  $4,00$ - $4,00 \text{ cm}^3$ -nyi reagens oldatrészleteket kis lombikokba, amelyekhez majd külön-külön hozzáadhat a különböző időtartamig besugárzott,  $3,00$ - $3,00 \text{ cm}^3$  térfogatú trisz(oxaláto)vas(III)-oldatokból  $1,00$ - $1,00 \text{ cm}^3$ -t.

## 2. feladat: A fotokémiai reakció kivitelezése

Mielőtt az oldatok készítéséhez hozzátána, kapcsolja be a besugárzó lámpa ventilátorát, majd a lámpát is. (Fontos, hogy a ventilátor folyamatosan működjön a lámpa bekapcsolt állapotában, mert különben túlmelegedés miatt tönkremegy a megvilágító egység! **(Ne nézzen az UV-fénybe, mert súlyos szemsérüléseket okoz!)**)

Pontosan  $1,0 \text{ cm}^3$  trisz(oxaláto)vas(III)-oldatot adjon az egyik lombikba, amely  $4,0 \text{ cm}^3$  *o*-fenantrolin reagensoldatot tartalmaz. Az így kapott oldat abszorbanciáját azonnal mérje meg spektrofotométeren  $510 \text{ nm}$ -en, hogy a törzsoldat  $\text{Fe}^{2+}$ -tartalmát megállapíthassa, és ezzel az értékkel korigálhassa a megvilágítás után mért  $A(t)$ -értékeket.

Helyezze a lámpa furatába, a lámpa és az aktinométer-oldat közé a kék rést. Pontosan  $3,0 \text{ cm}^3$  trisz(oxaláto)vas(III)-oldatot mérjen a kvarcküvetába, és 5 percig sugározza be. Ezután öntse a besugárzott oldatot egy  $10 \text{ cm}^3$ -es főzőpohárba, majd ebből *gyorsan* pipettázzon  $1,00 \text{ cm}^3$ -t az egyik lombikba, amely  $4,0 \text{ cm}^3$  reagensoldatot tartalmaz. Az így kapott oldat abszorbanciáját *azonnal* mérje meg spektrofotométeren  $510 \text{ nm}$ -en, és írja az eredményt a 209-1. táblázat megfelelő sorába. Egy új trisz(oxaláto)vas(III)-oldatrészlettel ismételje meg az előbbi műveleteket, de a besugárzást most 10 percig végezze.

Ezután cserélje ki a rést, és a feketét tegye be a kék helyett. A törzsoldat  $\text{Fe}^{2+}$  koncentrációjának mérése után három kísérletet végezzen 10, 20 és 30 perc megvilágítással (minden megvilágítási időhöz új trisz(oxaláto)vas(III)-oldatrészletet kell használni, és a besugárzások után *azonnal* meg kell mérni a minták  $\text{Fe}^{2+}$  koncentrációját).

Végül ha van idő a kísérlet befejezésére, cserélje a rést a fehér színűre, és újra mérje meg a törzsoldat  $\text{Fe}^{2+}$  koncentrációját. Új trisz(oxaláto)vas(III)-oldatrészletekkel végezzen két besugárzást, először 20, majd 40 percig (a hosszabb besugárzási idő alkalmas a már meglévő kísérleti adatok "feldolgozására"). Mindegyik besugárzás után *azonnal* mérje meg a mintákban képződött  $\text{Fe}^{2+}$  koncentrációját, és a mért abszorbancia értékeket jegyezze fel a 209-1. táblázat megfelelő oszlopaiba. A fehér színű rész használata előtt kérje a gyakorlatvezető tanácsát, és csak akkor kezdje el a mérést, ha van elegendő idő a kísérlet és a kiértékelés elvégzésére is.

**209-1. táblázat:** A trisz(oxaláto)vas(III) komplex fotokémiai bomlásának mérése

Kék			Fekete			Fehér		
$t$ (perc)	$A(t)$	$A(t)-A_0$	$t$ (perc)	$A(t)$	$A(t)-A_0$	$t$ (perc)	$A(t)$	$A(t)-A_0$
0			0			0		
5			10			20		
10			20			40		
—	—	—	30			—	—	—

### 3. feladat: A fotoreakció sebességi egyenletének meghatározása és a fotonintenzitás kiszámítása

Számítsa ki az  $A(t)-A_0$  értékeket mindhárom réssel készült mérések esetén, majd ezek segítségével a hígulást is figyelembe véve kiszámítsa a 209-2. táblázat  $c_{\text{Fe}^{2+}}(t)$  adatait, azaz az aktinómeteroldatban megvilágítás hatására képződött  $\text{Fe}^{2+}$  koncentrációkat. A kapott  $\text{Fe}^{2+}$  koncentrációkat ábrázolja a besugárzási idő függvényében; mindhárom pontsört ugyanazon a milliméterpapíron. Figyelje meg a kapott görbék alakját, és határozza meg a meredekségüket, ami az egyes résátmérőkre jellemző reakciósebesség. A kapott értékeket írja be a 209-2. táblázatba, majd egy új milliméterpapíron ábrázolja a reakciósebességeket a résekre jellemző relatív fotonintenzitás ( $I_{\text{rel}}$ ) függvényében. Az így kapott görbe alakjából állapítsa meg a fényintenzitás részrendjét.

Kísérleti eredményeit vesse össze az elméleti bevezetőben tárgyalt (209-6) sebességi egyenlettel. Valóban ez a fotoreakció sebességi egyenlete az általunk alkalmazott körülmények között? Végül – a sebességi egyenlet és a fotoreakció kvantumhasznosítási tényezőjének ( $\Phi$ ) az ismeretében – a mért reakciósebességekből ( $\nu$ ) számítsa ki a különböző rések esetén az aktinómeteroldat térfogategységébe időegység alatt belépő fotonok anyagmennyiségét ( $I$ ).

**209-2. táblázat:** A trisz(oxaláto)vas(III) komplex fotokémiai bomlásának sebessége

Kék: $I_{\text{rel}} = 173$			Fekete: $I_{\text{rel}} = 100$			Fehér: $I_{\text{rel}} = 32$		
$t$ (perc)	$c_{\text{Fe}^{2+}}(t)$ (mol/dm <sup>3</sup> )	$\nu$ (M perc <sup>-1</sup> )	$t$ (perc)	$c_{\text{Fe}^{2+}}(t)$ (mol/dm <sup>3</sup> )	$\nu$ (M perc <sup>-1</sup> )	$t$ (perc)	$c_{\text{Fe}^{2+}}(t)$ (mol/dm <sup>3</sup> )	$\nu$ (M perc <sup>-1</sup> )
0	0		0	0		0	0	
5			10			20		
10			20			40		
—	—		30			—	—	

## Ellenőrző kérdések

### Elméleti kérdések:

1. A fotokémia alaptörvényei.
2. A kvantumhasznosítási tényező fogalma és jelentősége.
3. A kémiai aktinometria alapja és gyakorlati haszna.
4. Első- és nulladrendű reakciók kinetikája.

### Számítási feladatok:

1. Mekkora annak a kinetikusan nulladrendű kémiai reakciónak a sebességi együtthatója, amely során 75 perc elteltével a kiindulási anyag 25 %-át változatlanul megtaláljuk? Mennyi idő múlva alakul át az anyag 90 %-a? A vizsgált anyag kezdeti koncentrációja  $0,010 \text{ mol dm}^{-3}$ .
2. Egy adott anyag bomlása elsőrendű kinetikai folyamatnak tekinthető. A bomlás 30. percében a vegyület koncentrációja  $c_1 = 3,81 \text{ mol/dm}^3$ . Újabb 30 perc múlva a koncentráció már csak  $c_2 = 0,76 \text{ mol/dm}^3$ . Számolja ki a reakció felezési idejét.
3. A  $\text{N}_2\text{O}_5$  elsőrendű kinetika szerint bomlik, és sebességi együtthatója  $45^\circ\text{C}$ -on  $k = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Az oldat eredeti koncentrációja  $1,65 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ . Számolja ki, hogy...
  - a) mennyi lesz a koncentráció 825 s múlva,
  - b) mennyi idő szükséges ahhoz, hogy az oldat eredeti koncentrációja  $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ -re csökkenjen.

## 210. Indikátor pK-értékeknek a meghatározása

*Elvégzendő feladat:* Indikátor pK-jának grafikus meghatározása az átcsapási tartományban készült oldatok fotometriás mérésével.

### Irodalom:

Dr. Póta György: Fizikai kémia gyógyszerészhallgatók számára, Kossuth Egyetemi Kiadó, 9.3. fejezet

[http://foundation01.chem.elte.hu/Vegyesz\\_IV/7\\_meres/pK%20Avaspec.pdf](http://foundation01.chem.elte.hu/Vegyesz_IV/7_meres/pK%20Avaspec.pdf)

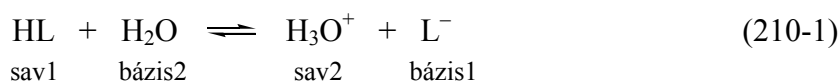
<http://www.ttk.pte.hu/fizkem/korny2-gyakpdf/3gyak.pdf>

Dr. Csongor Józsefné, Dr. Horváthné Dr. Csajbók Éva, Dr. Kathó Ágnes: Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlat I. (Bevezetés a fizikai kémiai mérésekbe), 104. gyakorlat

**FIGYELEM:** A gyakorlat során két különböző hullámhossznál ( $\lambda_1$  és  $\lambda_2$ ) is kell méréseket végezni. Ennek megfelelően minden egyes mintára meg kell mérni a  $\lambda_1$  és  $\lambda_2$  hullámhosszhoz tartozó abszorbanciát ( $A_{\lambda_1}$  és  $A_{\lambda_2}$ ), és először kiszámolni, majd a további számolásokhoz felhasználni a protonált (HL), valamint a deprotonált ( $L^-$ ) formákhoz az egyes hullámhosszakon hozzárendelhető moláris abszorpciós koefficiens értékeket (HL forma esetén  $\varepsilon_{HL}^{\lambda_1}$  és  $\varepsilon_{HL}^{\lambda_2}$ ,  $L^-$  forma esetén pedig  $\varepsilon_{L^-}^{\lambda_1}$  és  $\varepsilon_{L^-}^{\lambda_2}$ ). A koncentrációk esetében  $c$ -vel jelöljük az analitikai (teljes) koncentrációt, és  $c_1$ -vel vagy [HL], ill. [ $L^-$ ]-lel az egyensúlyi koncentrációkat. Ügyeljen, hogy ezeket a jelöléseket ne keverje össze!

## Elméleti alapok

Indikátoroknak azokat a színes anyagokat nevezzük, amelyek protonált és deprotonált formájának fényelnyelési maximuma különböző, vagyis a két forma eltérő színű. A vizes oldatokban lejátszódó sav-bázis egyensúlyok általános alakja (210-1) természetesen az indikátorokra is vonatkozik:



Ebben az általános reakcióban az indikátor egy gyenge sav, amivel szemben a víz bázisként viselkedik. Mivel a víz aktivitása híg oldatokban nem változik, az egyensúlyi állandó (savi disszociációs állandó,  $K_s$ ) a (210-2) egyenlettel adható meg:

$$K_s = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{L}^-}}{a_{\text{HL}}} \quad (210-2)$$

ahol  $a$  az aktivitásokat jelöli.

Mivel híg oldatokról van szó, aktivitások helyett az egyensúlyi koncentrációkkal is számolhatunk:

$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{L}^-]}{[\text{HL}]} \quad (210-3)$$

Tehát  $K_s$  meghatározásához az egyensúlyi koncentrációkat kell meghatározni. Az  $\text{L}^-$  és HL jelei közötti különbséget felhasználva alkalmazhatjuk pl. az NMR-módszert vagy a gyenge sav disszociációs állandójának meghatározásához ismertetett pH-metriás (213. gyakorlat) vagy konduktometriás (212. gyakorlat) módszereket. Utóbbiakkal szemben a fényelnyelésen alapuló módszerek előnye, hogy vízben kevésbé oldódó, de jó fényelnyelő anyagok híg oldatainak vizsgálatára is alkalmasak. Esetünkben – mivel az indikátorok HL és  $\text{L}^-$  formájának a fényelnyelése különböző – a Lambert-Beer-törvény általános alakja (210-4) alapján fényelnyelés mérésével a látható tartományban a  $K_s$  állandó az alábbiak szerint könnyen meghatározható:

$$A = d \cdot \sum_i \varepsilon_i \cdot c_i \quad (210-4)$$

ahol  $d$  a cella hossza (általában 1,000 cm),  $c_i$  az  $i$ -edik komponens koncentrációja,  $\varepsilon_i$  az  $i$ -edik komponens moláris abszorpciós koefficiense,  $A$  a mért abszorbancia. Ennek alapján egy  $n$  komponensű rendszerben az abszorbanciát  $n$  különböző hullámhosszon megmérve, a koncentrációkat egy lineáris egyenletrendszer megoldásaként számolhatjuk.

További egyszerűsítést tesz lehetővé, ha tudjuk a komponensek összkoncentrációját (teljes analitikai koncentráció,  $c$ ). A vizsgált indikátor az oldat pH-jától függően protonált (HL), illetve deprotonált (L) formában lehet jelen, azaz a teljes koncentráció ( $c$ ) felírható e két forma egyensúlyi koncentrációinak összegeként:

$$c = [\text{HL}] + [\text{L}^-] \quad (210-5)$$

A két forma moláris abszorbanciáinak meghatározásához olyan körülményeket célszerű választani, hogy lehetőleg csak a protonált vagy a deprotonált alak legyen jelen. Erősen savas oldatban pl. az indikátor teljes mértékben protonálódik. Ha különböző koncentrációjú savas oldatokat készítünk, és mérjük azok abszorbanciáit egy kiválasztott  $\lambda$  hullámhosszon, a Lambert-Beer-törvény alapján  $\varepsilon_{\text{HL}}^\lambda$  meghatározható (az indikátor lúgos oldatainak fényelnyeléséből hasonlóképpen számolható ki az  $\varepsilon_{\text{L}^-}^\lambda$ ).

Az egyidejűleg több komponenst tartalmazó rendszerek koncentrációviszonyainak felderítéséhez célszerű olyan hullámhosszakat választani, ahol mindössze egy komponens fényelnyelése a meghatározó, vagyis a vizsgálaton kívüli többi komponens moláris abszorpciós koefficiense nulla (210-6). Ilyenkor külön kísérletben határozhatjuk meg az adott k-adik komponens  $\varepsilon_k$  értékét:

$$\varepsilon_i \cong 0 \quad \text{és} \quad i \neq k \quad (210-6)$$

Egy kétkomponensű rendszerben a (210-5) egyenlettel kifejezett anyagmérleg mellett elegendő egy hullámhosszon ( $\lambda_1$ ) ismerni az oldat fényelnyelését (amennyiben olyan hullámhosszon mérünk, ahol a két forma moláris abszorpciós koefficiense nem egyenlő):

$$A_{\lambda_1} = d \cdot (\varepsilon_{\text{HL}}^{\lambda_1} [\text{HL}] + \varepsilon_{\text{L}^-}^{\lambda_1} [\text{L}^-]) \quad (210-7)$$

A küvetta  $d$  méretét állandónak,  $\varepsilon_{\text{HL}}^{\lambda_1}$ , valamint  $\varepsilon_{\text{L}^-}^{\lambda_1}$  értékeket pedig (a korábban részletezett meghatározás alapján) ismertnek tekinthetjük. Emellett a  $c$  értéket, azaz az analitikai koncentrációt is pontosan ismerni kell a számoláshoz. A (210-7) egyenlet és a (210-5) egyenlet összevonásával a következő összefüggést kapjuk:

$$A_{\lambda_1} = d \cdot (\varepsilon_{\text{HL}}^{\lambda_1} [\text{HL}] + \varepsilon_{\text{L}^-}^{\lambda_1} (c - [\text{HL}])) \quad (210-8)$$

Ebben az egyenletben az egyetlen ismeretlen a  $[\text{HL}]$ , ami így kifejezhető:

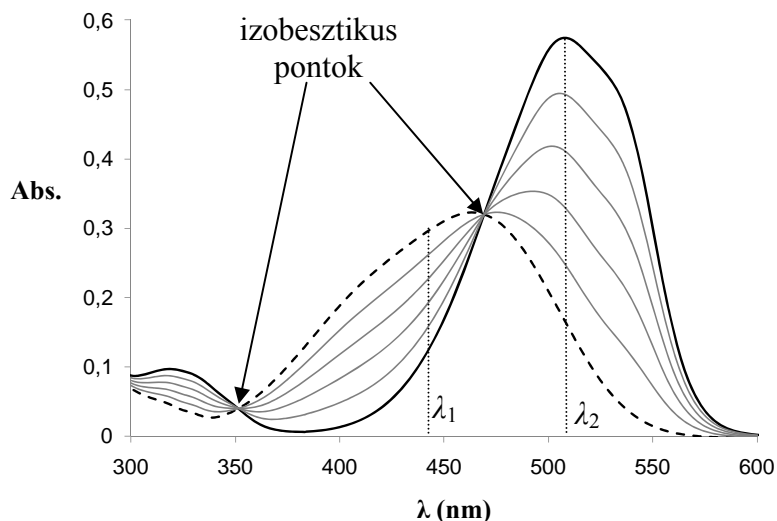
$$[\text{HL}] = \frac{\left( \frac{A_{\lambda_1}}{d} \right) - \varepsilon_{\text{L}^-}^{\lambda_1} \cdot c}{\varepsilon_{\text{HL}}^{\lambda_1} - \varepsilon_{\text{L}^-}^{\lambda_1}} \quad (210-9)$$

valamint:

$$[\text{L}^-] = c - [\text{HL}] \quad (210-10)$$

Úgy is el lehet azonban járni, hogy nemcsak a (210-7) egyenletben feltüntetett  $\lambda_1$ , de egy másik,  $\lambda_2$  hullámhosszon is megmérjük a vizsgált oldat fényelnyelését, valamint – az előző módszerhez hasonló módon – független kísérletek révén meghatározzuk a HL és  $\text{L}^-$  komponensek  $\lambda_1$  és  $\lambda_2$  hullámhosszakra jellemző moláris abszorpciós koefficienseit. Az egyik hullámhosszként (a 210-1 ábrán  $\lambda_2$ ) a HL forma fényelnyelésének maximumához tartozó, míg másik hullámhosszként az  $\text{L}^-$  alak fényelnyelésének maximumához rendelhető hullámhosszat célszerű választani, amennyiben ezek nem esnek túl közel az izobesztikus ponthoz. Ha valamelyik maximum közel esne (mint ahogy a 210-1 ábrán a lúgos forma maximuma), akkor egy olyan (az ábrán  $\lambda_1$ ) hullámhosszat kell választani, ami közel van ugyan a maximumhoz, de rajta a savas és a lúgos forma fényelnyelése eléggé különböző.

Azt a hullámhosszat, ahol a savas és lúgos forma moláris abszorpciós koefficiense – azaz adott  $c$  koncentráció és  $d$  úthossz esetén az abszorbanciájuk – megegyezik, izobesztikus pontnak nevezzük. Ha a mérést ezen a hullámhosszon végeznénk, akkor ez alapján nem lehetne megmondani, hogy az indikátor savas és lúgos formája milyen arányban van jelen, viszont az oldat pH-jától (vagyis a savas és lúgos forma arányától) függetlenül meg lehetne határozni az oldatnak a pontos indikátor-koncentrációját ( $c$ ).



**210-1 ábra:** Egy indikátor abszorpciós spektruma különböző pH-kon (—: savas forma, - -: lúgos forma, —: különböző pH-értékek az átcsapási tartomány közelében). Az indikátor teljes analitikai koncentrációja ( $c$ ) minden mintában ugyanannyi.

Abban az esetben, ha a mérést nem csak egy, hanem két hullámhosszon végezzük el, a kiértékelést két módon is végre lehet hajtani:

- Az egy hullámhosszon történő mérésnél ismertett számolási módszert alkalmazzuk itt is (lásd: (210-9) és (210-10) egyenlet), és először a  $\lambda_1$ , majd a  $\lambda_2$  hullámhosszhoz tartozó abszorbancia és  $\varepsilon$  értékeket felhasználva meghatározzuk a  $[\text{HL}]$ , illetve az  $[\text{L}^-]$  értékeket ( $\lambda_2$  esetén a (210-9) egyenletben minden  $\lambda_1$  helyére  $\lambda_2$ -t kell írni). Ezután az így kapott  $[\text{HL}]$ , illetve  $[\text{L}^-]$  értékeket mintánként átlagoljuk, és az átlagértékekkel folytatjuk a számolást.
- A másik esetben nem szükséges pontosan tudni, hogy mennyi az indikátor teljes analitikai koncentrációja a mintánkban (azaz ez a módszer akkor is használható, ha a hígítás pontatlan volt, vagy bármi egyéb okból nem ismerjük a teljes indikátor koncentrációt). Ez esetben csak a (210-7) egyenletet kell felírni mind a  $\lambda_1$ , mind a  $\lambda_2$  hullámhosszra:

$$A_{\lambda_1} = d \cdot (\varepsilon_{\text{HL}}^{\lambda_1} [\text{HL}] + \varepsilon_{\text{L}^-}^{\lambda_1} [\text{L}^-]) \quad (210-7a)$$

$$A_{\lambda_2} = d \cdot (\varepsilon_{\text{HL}}^{\lambda_2} [\text{HL}] + \varepsilon_{\text{L}^-}^{\lambda_2} [\text{L}^-]) \quad (210-7b)$$

Ekkor egy kétismeretlenes ([HL] és [L<sup>-</sup>] ismeretlen), két egyenletből (210-7a és 7b) álló egyenletrendszert kapunk, amelyet meg lehet oldani úgy, hogy ehhez **nem** használjuk fel a (210-5) egyenletet. Az egyenletrendszer megoldásával meghatározhatjuk mind [HL], mind [L<sup>-</sup>] értékét, és ha ezeket összeadjuk, akkor azt is megállapíthatjuk, hogy mennyire sikerült pontosan hígítanunk az oldatot (azaz a [HL] + [L<sup>-</sup>] összeg mennyire áll közel a várt *c* teljes koncentrációhoz.)

**A gyakorlat során ez utóbbi kiértékelési módszert kell majd alkalmazni.**

A spektrofotometriásan meghatározott egyensúlyi [HL] és [L<sup>-</sup>] koncentrációk behelyettesíthetők a (210-3) egyenletet logaritmált és átrendezett formájába:

$$\lg \frac{[L^-]}{[HL]} = \lg K_s + \text{pH} \quad (210-11)$$

Tehát a  $\lg \frac{[L^-]}{[HL]}$ -t a pH függvényében ábrázolva egy egységnyi meredekségű egyenest kapunk, melynek tengelymetszete:  $\lg K_s$ .

### Otthon előre elvégzendő feladat:

- Vezesse le a gyakorlaton használandó (210-7a) és (210-7b) kétismeretlenes egyenletrendszer megoldásának menetét, azaz adja meg, hogy  $d$ ,  $A_{\lambda_1}$ ,  $A_{\lambda_2}$ ,  $\varepsilon_{\text{HL}}^{\lambda_1}$ ,  $\varepsilon_{\text{HL}}^{\lambda_2}$ ,  $\varepsilon_{\text{L}^-}^{\lambda_1}$  és  $\varepsilon_{\text{L}^-}^{\lambda_2}$  segítségével hogyan lehet kiszámolni [HL] és [L<sup>-</sup>] értékét. (Ez nagyban segíti majd a számolást, kiértékelést.)

## A gyakorlat leírása

**FIGYELEM:** A spektrofotométereket a gyakorlat során mások is használják, ezért célszerű az összes oldatot elkészíteni és gyorsan egymás után lemérni az abszorpciákat. Fokozottan ügyelni kell az oldatok megfelelő összekeverésére a hígítások során!

### Szükséges anyagok, eszközök:

pH-mérő  
spektrofotométer  
25,00 cm<sup>3</sup>-es mérőlombik (10 db.)  
pipetta  
25 cm<sup>3</sup>-es főzőpohár (10 db.)  
pufferoldatok  
indikátor-oldat  
desztillált víz

### **1. feladat: Az indikátor savas és lúgos formájához tartozó moláris abszorpciós koefficiensek meghatározása**

A munka gyorsabb elvégzéséhez a gyakorlatvezető megadja az indikátor nevét, képletét, átcsapási tartományát, valamint a szekrényben megtalálható az adott indikátor savas és lúgos formájának abszorpciós spektruma. A kiadott spektrumokból határozza meg, hogy milyen  $\lambda_1$  és  $\lambda_2$  hullámhosszakon célszerű mérni (ez vagy a maximum helye, vagy ha ez közel esik az izobesztikus ponthoz, akkor egy ettől 15-20 nm-el eltérő hullámhossz, ahol az indikátor savas és lúgos formájának az elnyelése már eléggé különböző – lásd: 210-1. ábra).

A moláris abszorbanancia meghatározásához mérjen az indikátoroldatból 5,00, 10,00, illetve 15,00 cm<sup>3</sup>-t egy-egy 25,00 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikba. Mindegyikhez adjon hozzá 2,5-2,5 cm<sup>3</sup> 1,0 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú HCl-oldatot, és desztillált vízzel töltsé jelig. Ezekben az oldatokban az indikátor savas formában van jelen ( $c_{\text{HCl}} = 0,10 \text{ mol/dm}^3$ , pH = 1,00), és koncentrációja különböző. Hasonlóan készítse el az indikátor lúgos formájából az

## 210. Indikátor p*K*-értékeknek a meghatározása

oldatsorozatot 1,0 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú NaOH segítségével ( $c_{\text{NaOH}} = 0,10 \text{ mol/dm}^3$ , pH = 13,00).

Mérje meg mindegyik oldat abszorbanciáját a  $\lambda_1$  és  $\lambda_2$  hullámhosszakon. Ábrázolja az abszorbanciákat a koncentrációk függvényében, és határozza meg  $\varepsilon_{\text{HL}}^{\lambda_1}$ ,  $\varepsilon_{\text{L}^-}^{\lambda_1}$ ,  $\varepsilon_{\text{HL}}^{\lambda_2}$  és  $\varepsilon_{\text{L}^-}^{\lambda_2}$  értékét az egyenesek meredekségeként. Elképzelhető, hogy a négy közül valamelyik moláris abszorpciós koefficiens értéke 0-nak adódik.

### 2. feladat: Különböző pH-jú oldatok abszorbanciájának mérése

A kiadott pufferalkotókból (*A* és *B* pufferkomponens) a megadott táblázat alapján készítsen 4 db. 10,0-10,0 cm<sup>3</sup> térfogatú puffer oldatot 25,00 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikban az átcsapási tartomány környezetében. Az oldatok pH-jának különbsége kb. 0,5 pH-egység legyen, illetve hígítás után az oldatok színe átmenetet mutasson az indikátor savas és lúgos formájának a színe között. Az oldatokhoz adjon 10,0-10,0 cm<sup>3</sup> indikátor oldatot, majd a lombikokat töltsse fel jelig desztillált vízzel és alaposan rázza össze.

Töltse ki a 210-1. táblázatot. Mérje meg az oldatok pH-ját, valamint abszorbanciáját  $\lambda_1$  és  $\lambda_2$  hullámhosszakon. Az otthoni feladatban meghatározott képletet felhasználva oldja meg a (210-7a) és (210-7b) egyenletről álló kétismeretlenes egyenletrendszer minden egyes minta (azaz minden egyes pH) esetén, azaz számolja ki minden mintában a  $[\text{L}^-]$  és  $[\text{HL}]$  értékét.

Ellenőrizze, hogy mennyire sikerült pontosan hígítania az oldatokat. Ehhez számolja ki minden minta esetében a *c* értékeket a (210-5) egyenlet felhasználásával. Ezeket vesse össze a várt értékekkel.

Számolja ki minden mintában a  $\lg \frac{[\text{L}^-]}{[\text{HL}]}$  értékét. Ezt is írja be a 210-1. táblázatba.

#### 210-1. táblázat: Indikátor p*K*-jának a meghatározása

*A* pufferkomponens: .....

*B* pufferkomponens: .....

	<i>A</i> puffer (cm <sup>3</sup> )	<i>B</i> puffer (cm <sup>3</sup> )	Tervezett pH	Mért pH	$A_{\lambda_1}$	$A_{\lambda_2}$	[L <sup>-</sup> ]	[HL]	<i>c</i>	$\lg \frac{[\text{L}^-]}{[\text{HL}]}$
							(mol/dm <sup>3</sup> )			
(1)										
(2)-(3)										
(4)										

### 3. feladat: Az indikátor p*K*-jának a meghatározása

A  $\lg \frac{[\text{L}^-]}{[\text{HL}]}$  értékeket ábrázolja a mért pH függvényében. A kapott egyenes tengelymetszetéből határozza meg az indikátor p*K*<sub>s</sub> értékét a (210-11) egyenlet alapján.

## Ellenőrző kérdések

### Elméleti kérdések:

1. Sav-bázis elméletek.
2. A  $pK_s$  fogalma.
3. A pH fogalma és mérése.
4. A fotometria, Lambert-Beer-törvény.
5. Izobesztikus pont definíciója és használata koncentráció megadására.

### Számítási feladatok:

1. A  $0,10 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $\text{CuSO}_4$ -oldat  $600 \text{ nm}$ -hez tartozó transzmittanciáját  $5,0 \text{ mm}$ -es rétegvastagságú cellában mérték, és  $0,3$ -et kaptak eredményül. Határozza meg az oldott anyag moláris abszorpciós együtthatóját. Mekkora volna a transzmittancia  $1,00 \text{ cm}$ -es küvettában mérve?
2. Egy  $c = 0,53 \text{ mol/dm}^3$  töménységű oldat abszorbanciája  $1,00 \text{ cm}$  szélességű küvettában  $1,638$ -nak adódott. Mekkora lesz az ugyanezen a hullámhosszon mért transzmittancia és abszorbancia, ha mind az oldat koncentrációját, mind a rétegvastagságot megfelezzük?
3. Egy A és B fényelnyelő anyagokat tartalmazó oldat abszorbanciája  $400 \text{ nm}$ -en  $A_{400 \text{ nm}} = 0,58$ , egy másik hullámhosszon,  $600 \text{ nm}$ -en pedig  $A_{600 \text{ nm}} = 1,07$ . A moláris abszorbanciák a következők:  $\varepsilon_A^{400 \text{ nm}} = 200 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $\varepsilon_B^{400 \text{ nm}} = 1200 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $\varepsilon_A^{600 \text{ nm}} = 3000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  és  $\varepsilon_B^{600 \text{ nm}} = 50 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Határozza meg A és B koncentrációját (a kuvetta vastagsága  $d = 1,00 \text{ cm}$ ).
4. Egy indikátoroldat abszorbanciáját  $1,00 \text{ cm}$ -es küvettában,  $450 \text{ nm}$ -en  $0,789$ -nek mértük. Az indikátoroldatról tudjuk, hogy a koncentrációja pontosan  $1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ , valamint hogy  $450 \text{ nm}$ -en a protonált (HInd) és a deprotonált forma (Ind) moláris abszorpciós koefficiense:  $\varepsilon_{\text{HInd}}^{450 \text{ nm}} = 200 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  és  $\varepsilon_{\text{Ind}}^{450 \text{ nm}} = 1500 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Mennyi az oldatban a protonált és a deprotonált forma egyensúlyi koncentrációja? Mennyi az indikátor  $pK_s$  értéke, ha tudjuk, hogy a fotometrált oldat pH-ja  $7,2$  volt?

## 211. Egyensúlyi állandó meghatározása megoszlás mérésével

**Elvégzendő feladat:** Az  $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$  reakció egyensúlyi állandójának a meghatározása spektrofotometriás és extrakciós módszer kombinálásával, kémiai és megoszlási egyensúly összekapcsolása.

### Irodalom:

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

**FIGYELEM.** Szerves oldószert, ciklohexánt használunk. Ennek bemérését csak pumpettel szabad végezni, a szerves hulladékot pedig a megjelölt gyűjtő edénybe kell önteni! Az extrahálás során a külső és a rázótölcsérben lévő belső nyomás kiegyenlítéséről időnként gondoskodni kell, azaz a rázótölcsért fel kell levegőztetni! A fázisok szétválását gyorsíthatjuk, ha a rázótölcsért a hossz tengelye körül forgatjuk.

### Elméleti alapok

A trijodidion képződése ( $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$ ) egyensúlyra vezető folyamat, és az egyensúly vizsgálatához a reaktánsok és a termékek egyensúlyi koncentrációját kell mérnünk. Egy lehetőséget jelenthetnek az elektrokémiai módszerek. Akár jodidionszelektív elektróddal, akár – ha a rendszert alkotó komponensek pontos analitikai koncentrációi ismertek – a redoxipotenciál mérésével újabb információkat kaphatunk az egyensúlyi koncentrációkról, illetve arányokról. Ha megfelelően nagy lenne a jodidion és a trijodidion elektromos vezetése közötti különbség, használhatnánk konduktometriás módszert is. A jelen esetben egy megoszlási egyensúlyt kapcsolunk a kémiai egyensúlyhoz, és így a jódkoncentrációt spektrofotometriás méréssel kényelmesen meg tudjuk határozni. Ha külön méréssel megállapítjuk a megoszlási állandót, meghatározhatjuk a trijodidion képződésének egyensúly állandóját is.

Egyensúlyban a kémiai aktivitás minden komponensre, minden fázisban egyenlő, vagyis az aktivitásokkal felírt egyensúlyi állandó általános alakja a következő:

$$K_a = \prod_i a_i^{v_i} \quad (211-1)$$

ahol  $a_i$  az  $i$ -edik komponens aktivitása,  $v_i$  pedig a sztöchiometriai együtthatója.

Az összefüggés érvényes kémiai és fizikai egyensúly esetén is, tehát ha a rendszerben kémiai reakció vezet egyensúlyra, vagy ha ugyanazon komponens különböző fázisok között oszlik meg. Két, egymással nem elegyedő oldószerben oldott anyag megoszlására igaz, hogy – állandó hőmérsékleten és változatlan molekuláris állapot esetén – a két fázisban vett egyensúlyi koncentrációk aránya állandó, és így független az oldott anyag mennyiségétől, valamint az oldószerek térfogatától (**Nernst-féle megoszlási törvény**):

$$D = \frac{c_{\text{szerves}}}{c_{\text{vizes}}} \quad (211-2)$$

ahol  $D$  a megoszlási hányados,  $c_{\text{szerves}}$  a szerves fázisra vonatkozó egyensúlyi koncentráció,  $c_{\text{vizes}}$  pedig a vizes fázisban az egyensúlyi koncentráció.

A jód – apoláris molekula lévén – rosszul oldódik vízben, de jól oldódik szerves oldószerekben, pl. szén-tetrakloridban. Megoszlási egyensúlyára érvényes a Nernst-féle megoszlási törvény:

$$D = \frac{[I_2]_{\text{szerves}}}{[I_2]_{\text{vizes}}} \quad (211-2a)$$

A megoszlási hányados meghatározásához tehát ismernünk kell a jód egyensúlyi koncentrációját mindkét fázisban. Mivel a spektrofotometriás mérést a ciklohexános jóddalattal végezzük, ezért ennek koncentrációváltozásából következtethetünk a vizes fázis koncentrációjára. Ha ugyanis a kiindulási szerves jódtörzsoldat adott térfogatában  $n_0$  a jód anyagmennyisége, akkor ez adott térfogatú vízzel történő osszerázás után  $n_{\text{szerves}}$ -re csökken, miközben a vizes fázisba  $n_{\text{vizes}}$  anyagmennyiségű jód megy át (a vizes fázis az osszerázás előtt nem tartalmazott jódot). Az anyagmegmaradás törvénye alapján:

$$n_0 = n_{\text{szerves}} + n_{\text{vizes}} \quad (211-3)$$

Ha  $c_0$ -val jelöljük a kiindulási jódtörzsoldat koncentrációját,  $c_{\text{szerves}}$ -sel a  $V_{\text{szerves}}$  térfogatú szerves fázis jódkoncentrációját (amit pl. spektrofotometriásan meghatározhatunk),  $c_{\text{vizes}}$ -sel a  $V_{\text{vizes}}$  térfogatú vizes fázisnak az egyensúly beállta utáni jódkoncentrációját, akkor ezek segítségével a következőképpen fejezhetjük ki a (211-3) egyenletben szereplő anyagmennyiségeket:

$$n_0 = c_0 \cdot V_{\text{szerves}} \quad (211-4)$$

$$n_{\text{szerves}} = c_{\text{szerves}} \cdot V_{\text{szerves}} \quad (211-5)$$

$$n_{\text{vizes}} = c_{\text{vizes}} \cdot V_{\text{vizes}} \quad (211-6)$$

A (211-3), (211-4), (211-5) és (211-6) egyenletek figyelembe vételével (211-2a) a következő formában adható meg:

$$D = \frac{V_{\text{vizes}} \cdot c_{\text{szerves}}}{V_{\text{szerves}} (c_0 - c_{\text{szerves}})} \quad (211-7)$$

Ha a megoszlási egyensúlyban szereplő részecske (jelen esetben a jódmolekula) az egyik fázisban valamilyen kémiai egyensúlyi folyamatban (pl. disszociáció, asszociáció, komplexképzés) vesz részt, akkor a két fázisban mért teljes koncentrációjának hányadosa:

$$D' = \frac{[I_2]_{t, \text{szerves}}}{[I_2]_{t, \text{vizes}}} \quad (211-8)$$

egy olyan megoszlási hányadost ad, amelynek értéke – a  $D$  (valódi) megoszlási hányadossal ellentétben – a csatolt kémiai egyensúlyon (pl. komplexképzésen) keresztül függ a koncentrációktól, és így a fázisok térfogatától is. Ezt a hányadost látszólagos megoszlási hányadosnak ( $D'$ ) nevezzük, kiszámításához pedig ugyancsak a (211-7) egyenletet használjuk, de most  $V_{\text{vizes}}$  a hozzáadott vizes KI-oldat térfogata, nem pedig a tiszta vízé (itt ugyanis az előzőekkel szemben a szerves fázist nem vízzel, hanem vizes KI-oldattal extraháljuk). A konkrét rendszerünkönél maradva: a vizes fázis jodidionokat (pl. káliumjodidot) tartalmaz, a vizes fázisban beáll a  $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$  egyensúly, és ezért a jód oldékonysága (így teljes koncentrációja) megnő a vizes fázisban. Természetesen ez az oldékonyság-, illetve koncentrációnövekedés a teljes jód ( $I_2$  és  $I_3^-$ ) együttes mennyiségére vonatkozik, és nem a jódmolekuláéra ( $I_2$ ). Azaz ha a kiindulási jód törzsoldatot vizes KI-oldattal rázzuk össze, akkor több jód megy át a vizes fázisba, mint tiszta víz esetén. A látszólagos megoszlási hányados tehát nem jellemzi a megoszlási egyensúlyt, de – amint azt látni fogjuk – értékéből fontos információkat nyerhetünk a  $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$  kémiai egyensúlyra.

A fényabszorpció mértékét a Lambert-Beer-törvény írja le. Eszerint az optikailag egynemű és az adott hullámhosszúságú fényt részben elnyelő anyag fényelnyelése az következő összefüggéssel írható le:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (211-9)$$

ahol  $A$  a sugárzást elnyelő anyag abszorbanciája,  $c$  a koncentrációja,  $d$  a rétegvastagsága,  $I_0$  a beeső,  $I$  pedig az áteresztett fény intenzitása, és  $\varepsilon$  az anyagi minőségre jellemző állandó, az úgynevezett moláris abszorbancia.

A fényelnyelés mérése, illetve az abszorpció spektrum felvétele spektrofotométerekkel történik. A mérésekhez szükséges a jód abszorpció maximumának ( $\lambda_{\text{max}}$ ) az ismerete, amit kísérletileg hasonlóképpen végezhetnénk el, mint ahogy a 104-es gyakorlaton is történik. Jelen gyakorlaton azonban nem kell felvenni a jód abszorpció spektrumát, hanem az itt megadott  $\lambda_{\text{max}} = 520$  nm értéket kell használni a mérésekre.

### Otthon előre elvégzendő feladatok:

- Írja le a (211-10) és (211-11) egyenleteket. Végezze el velük a 4. feladatnál javasolt műveleteket, behelyettesítéseket mindaddig, amíg a  $D'$ -re kapott összefüggés meg nem egyezik a (211-12) egyenlettel.
- Számolja ki, hogy a gyakorlaton használt  $c_0$  koncentrációjú törzsoldatból hány  $\text{cm}^3$ -t kell bemérni egy  $10 \text{ cm}^3$ -es mérőlombikba, hogy jelig töltés után az oldat koncentrációja...
  - a)  $c_0/2$ ;
  - b)  $c_0/5$  legyen.
- Tervezze meg előre a mérés kiértékeléséhez szükséges táblázatokat. Figyeljen minden esetben a mértékegységekre is!

## A gyakorlat leírása

### Szükséges anyagok, eszközök:

különböző térfogatú ( $2,00, 5,00, 10,00, 20,00, 25,00 \text{ cm}^3$ ) hasas pipetták  
mérőlombikok ( $10,00, 50,00, 100,00 \text{ cm}^3$ )  
rázótolcsérek  
jódszámlombikok dugóval  
mérőhenger, cseppentő  
 $0,0020 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú jódtörzsoldat ciklohexánban  
ciklohexán  
 $0,20 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú KI-törzsoldat  
spektrofotométer

### 1. feladat: A jód moláris abszorbanciájának a meghatározása

Hígítsa a törzsoldatot ( $c_0 = 0,002 \text{ mol/dm}^3$ ) ciklohexánnal kétszeres, illetve ötszörös térfogatra. Mérje meg a három különböző koncentrációjú jóddoldat (az eredeti törzsoldat és a két hígított oldat) abszorbanciáját a maximális elnyeléshez tartozó hullámhosszon ( $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$ ).

Ábrázolja a kapott abszorbanciákat a koncentráció függvényében, és a mérési pontokra illesztett, origón átmenő egyenes meredekségéből a (211-9) egyenlet alapján határozza meg a jóddoldat moláris abszorbanciáját ( $\varepsilon$ ).

**FIGYELEM:** A használt jóddoldatokat mindig a szerves jóddoldat-gyűjtőbe kell önteni!

## 2. feladat: A jód megoszlási hányadosának a meghatározása

A szerves fázis jódkoncentrációját az 1. feladatban meghatározott moláris abszorbancia alapján spektrofotometriás mérésből számítani tudja, így  $D$  értéke a (211-7) egyenlet alapján meghatározható.

Mérjen egy 1000 ml-es választótölcsérbe ismert mennyiségű (pl.  $V_{\text{szerves}} = 10,0 \text{ cm}^3$ )  $c_0$  koncentrációjú jódtörzsoldatot. Adjon hozzá nagy mennyiségű (pl.  $V_{\text{vizes}} = 500 \text{ cm}^3$ ) desztillált vizet. Alaposan rázza össze a két fázist, ügyelve a rázótölcsér szakszerű használatára. Többszöri, alapos összerázás után hagyja a két fázist szétválni, majd mérje meg a szerves fázis fényelnyelését a maximális fényelnyeléshez tartozó hullámhosszon ( $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$ ), és a moláris abszorbancia ( $\varepsilon$ ) ismeretében számolja ki a szerves fázis egyensúlyi jódkoncentrációját ( $c_{\text{szerves}}$ ) a (211-9) egyenlet alapján. A (211-7) egyenlet alapján számolja ki a  $D$  megoszlási hányadost.

Ismételje meg az előbbi meghatározást más térfogatarányokkal is (pl.  $20,0 \text{ cm}^3$  szerves fázis és  $800 \text{ cm}^3$  víz). Ismét számolja ki a  $D$  értékét. A jód ciklohexán és víz közötti megoszlási hányadosa a két mért  $D$  érték átlaga lesz.

## 3. feladat: Jodidionok hatása a jód megoszlására: látszólagos megoszlási hányadosok meghatározása

Határozza meg a látszólagos megoszlási hányadosokat ( $D'$ ) négy különböző koncentrációjú KI-oldat esetén. Ehhez mérjen 4 rázótölcsérbe  $10,0\text{-}10,0 \text{ cm}^3$   $c_0$  koncentrációjú jódtörzsoldatot, valamint  $40\text{-}40 \text{ cm}^3$  különböző koncentrációjú (pl.  $0,20$ ,  $0,10$ ,  $0,050$  és  $0,010 \text{ mol/dm}^3$ ) vizes KI-oldatot. Alapos összerázás, majd a fázisok szétválása után mérje meg a szerves fázisok fényelnyelését  $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$  hullámhosszon, és számolja ki azok jódkoncentrációját ( $c_{\text{szerves}}$ ). Számolja ki a vizes fázis jódkoncentrációját is a teljes bemért jód mennyiségének az ismeretében.

A (211-7) egyenlet felhasználásával számolja ki mind a négy esetben a megoszlási hányadost, ne felejtse azonban, hogy ezek nem a valódi ( $D$ ), hanem a látszólagos megoszlási hányadosok ( $D'$ ) lesznek.

Értelmezze a látszólagos megoszlási hányados függését a KI-oldat koncentrációjától.

## 4. feladat: Az egyensúlyi állandó meghatározása a látszólagos megoszlási hányadosok alapján

Amint azt az előzőekben látta, az egyik fázisban végbemenő egyensúlyi folyamat jellegzetesen befolyásolja az oldott anyag megoszlási viszonyait. Ezt fel lehet használni az egyensúlyi folyamat tanulmányozására, például egyensúlyi állandójának meghatározására.

Tudjuk, hogy az egyensúlyi folyamat annál inkább befolyásolja a megoszlást, minél nagyobb az egyensúlyi folyamat egyensúlyi állandója, tehát a látszólagos megoszlási

hányados és az egyensúlyi állandó kapcsolatba hozható egymással. Írjuk fel a vizes fázisban létrejövő  $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$  reakció egyensúlyi állandóját:

$$K = \frac{[I_3^-]_{\text{vizes}}}{[I_2]_{\text{vizes}} \cdot [I^-]_{\text{vizes}}} \quad (211-10)$$

A szerves fázissal egyensúlyban lévő vizes fázisra az anyagmérleg:

$$[I_2]_{t,\text{vizes}} = [I_2]_{\text{vizes}} + [I_3^-]_{\text{vizes}} \quad (211-11)$$

Fejezze ki a (211-10) összefüggésből a trijodidion ( $[I_3^-]_{\text{vizes}}$ ) koncentrációját, és helyettesítse be a (211-11) egyenletbe, majd a vizes fázis teljes jódkoncentrációját ( $[I_2]_{t,\text{vizes}}$ ) ebből kifejezve írja be a (211-8) egyenletbe, így a következő összefüggéshez juthat:

$$D' = \frac{[I_2]_{\text{szerves}}}{[I_2]_{\text{vizes}} (1 + K[I^-]_{\text{vizes}})} \quad (211-12)$$

Látható, hogy a (211-12) összefüggésben szerepel az  $[I_2]_{\text{szerves}}/[I_2]_{\text{vizes}}$  hányados, ami nem más, mint a  $D$  megoszlási hányados. Ennek figyelembevételével a (211-12) egyenlet a következő formában írható fel:

$$\frac{D}{D'} = 1 + K[I^-]_{\text{vizes}} \quad (211-13)$$

Mivel a kísérleti körülmények olyanok, hogy a jodidion-koncentráció (kb.  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ ) jóval nagyobb, mint a folyamatban keletkező  $I_3^-$  koncentrációja (ami nagyságrendileg legfeljebb a jódtörzsoldat koncentrációja lehet), ezért nem követ el nagy hibát, ha a vizes fázis egyensúlyi jodidion-koncentrációját ( $[I_2]_{\text{vizes}}$ ) egyenlőnek veszi a vizes fázis KI-koncentrációjával ( $c_{\text{KI}}$ ). Ennek figyelembevételével a (211-13) egyenlet alapján a korábban meghatározott  $D$ , illetve  $D'$  felhasználásával határozza meg a  $K$  egyensúlyi állandót a következő módon: Ábrázolja a négy különböző KI-koncentráció ( $c_{\text{KI}} = 0,000; 0,050; 0,10$  és  $0,20 \text{ mol/dm}^3$ ) esetén kapott  $\left(\frac{D}{D'} - 1\right)$  értékeket a KI-koncentráció függvényében. A pontokra illesztett egyenes meredeksége a keresett egyensúlyi állandót ( $K$ ) adja meg.

## Ellenőrző kérdések

### Elméleti kérdések:

1. Az abszorpciós spektrumok keletkezése, legfontosabb jellemzői.
2. A Lambert-Beer-törvény.
3. A spektrofotométerek felépítése, működésük elve.
4. A Nernst-féle megoszlási törvény.
5. Az egyensúlyi állandó látszólagos megoszlási hányadosok alapján történő meghatározásának az elvi alapjai.
6. Milyen módszereket ismer az egyensúlyi állandó meghatározására.

### Számítási feladatok:

1. A jód szén-diszulfid és víz közötti megoszlási hányadosa 590. Két liter vízben 1,50 g jódot oldottunk. Hány gramm jód marad a vízben, ha 100,0 cm<sup>3</sup> szén-diszulfiddal rázzuk ki? (A jód relatív atomtömege: 126,90.)
2. A bróm elnyelési maximumán mért moláris abszorbanciája 448 dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. A beeső fény hány százalékát engedi át az a brómoldat, amelyben a brómkoncentráció 1,55·10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup>, és az oldat rétegvastagsága 2,00 cm?
3. Számolja ki a jódmolekula (I<sub>2</sub>) egyensúlyi koncentrációját abban a vizes oldatban, amelyet úgy készítettünk, hogy 500,0 cm<sup>3</sup>, 0,01000 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú KI-oldatban feloldottunk 1,000·10<sup>-3</sup> mol jódot. A  $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$  egyensúlyi reakció egyensúlyi állandója:  $K = 725 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

## 212. Gyenge sav disszociációs állandójának meghatározása

*Elvégzendő feladat:* Gyenge sav disszociációs állandójának meghatározása konduktometriás méréssel.

### **Irodalom:**

Dr. Póta György: Fizikai kémia gyógyszerészhallgatók számára, Kossuth Egyetemi Kiadó, 7.2. és 9.1. fejezet

<http://www.ttk.pte.hu/fizkem/gy-gyakpdf/pkvez.pdf>

Dr. Csongor Józsefné, Dr. Horváthné Dr. Csajbók Éva, Dr. Kathó Ágnes: Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlat I. (Bevezetés a fizikai kémiai mérésekbe), 103. gyakorlat  
206. gyakorlat leírása

### **Elméleti alapok**

Savi disszociációs állandó meghatározását végezhetjük spektrofotometriás (210. gyakorlat) vagy pH-metriás (213. gyakorlat) módszerrel is. Gyenge elektrolitokban a moláris fajlagos vezetés koncentrációtól való függését alapvetően az ionok számának változásával, azaz a disszociációfok ( $\alpha$ ) változásával hozhatjuk kapcsolatba.

Két ionra disszociáló elektrolitok (pl. egyértékű gyenge savak) esetén a disszociációállandó ( $K_d$  vagy  $K_s$  (savi disszociációs állandó)) a következőképpen adható meg a disszociációfok és az analitikai koncentráció segítségével:

$$K_d = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (212-1)$$

Az  $\alpha$  disszociációfok a  $c$  koncentrációjú oldat moláris fajlagos vezetésének ( $\Lambda_m$ ) és a végtelen híg oldat moláris fajlagos vezetésének ( $\Lambda_m^0$ ) hányadosa:

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0} \quad (212-2)$$

Az (212-1) és (212-2) egyenletek összevetéséből következik az Ostwald-féle összefüggés:

$$K_d = \frac{c(\Lambda_m)^2}{\Lambda_m^0(\Lambda_m^0 - \Lambda_m)} \quad (212-3)$$

Innen átrendezéssel adódik, hogy:

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \left( \frac{1}{K_d (\Lambda_m^0)^2} \cdot \Lambda_m \cdot c \right) + \frac{1}{\Lambda_m^0} \quad (212-4)$$

Ezek szerint tehát, ha különböző koncentrációjú gyenge savoldatoknak meghatározzuk a moláris fajlagos vezetését, és annak reciprokát ( $1/\Lambda_m$ ) ábrázoljuk a  $(c \cdot \Lambda_m)$  függvényében, akkor egy olyan egyenest kapunk, amelynek a tengelymetszete ( $1/\Lambda_m^0$ ), meredeksége pedig  $1/(K_d \cdot (\Lambda_m^0)^2)$ . Így tehát mind  $\Lambda_m^0$ , mind  $K_d$  értékét meghatározhatjuk az egyenes paramétereiből.

(A moláris fajlagos vezetés meghatározásához szükséges további tudnivalókat lásd a Dr. Csongor Józsefné, Dr. Horváthné Dr. Csajbók Éva, Dr. Kathó Ágnes: Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlat I. (Bevezetés a fizikai kémiai mérésekbe) c. jegyzet 103. gyakorlatánál, illetve a jelen jegyzetben a 206. gyakorlat leírásánál.)

### Otthon előre elvégzendő feladatok:

- Tervezze meg és számolja ki a hígítási sort, amit a gyakorlat során (a 3. feladatban) mérni fog. A rendelkezésre álló eszközök (pl. pipetták és mérőlombikok) űrtartalmát megtalálja a **Szükséges anyagok, eszközök** részben.
- Nézzon utána néhány gyenge sav, illetve gyenge bázis disszociációs állandójának és anionjainak relatív ionvezető-képességének.

## A gyakorlat leírása

### Szükséges anyagok, eszközök:

konduktométer, harangelektród

25, 10 és 5 cm<sup>3</sup>-es hasas pipetták

100,00 cm<sup>3</sup>-es mérőlombik

Erlenmeyer-lombik

főzőpohár

0,100 és 0,0100 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú KCl-oldat

0,10 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú ismeretlen (gyenge sav oldat)

**FIGYELEM:** Ügyeljen a konduktométer helyes használatára: mindig azt a lehető legkisebb méréshatárt állítsa be, ahol már a vezetés mérhető, azaz skálával rendelkező konduktométer esetén a mutató nem megy ki a skálából, illetve a digitális készülék esetén a kijelző nem mutat hibát (hibás méréshatár beállítás esetén a digitális kijelzőn negatív szám vagy értelmetlen jelek jelennek meg).

### 1. feladat: A mérőelektród hitelesítése, az edényállandó meghatározása

Az oldatok elektromos vezetéseinek meghatározása előtt mérje meg az oldatok készítéséhez használt desztillált víz elektromos vezetését is ( $G_{\text{víz}}$ ), és ha az nem kisebb, mint az oldatok elektromos vezetéseinek 1 %-a, akkor majd vegye figyelembe a számításnál (vonja ki az oldat elektromos vezetéséből a desztillált víz vezetését:  $G_{\text{korr.}} = G - G_{\text{víz}}$ ). Erre általában az edényállandó meghatározásánál (1. feladat), illetve a gyenge sav fajlagos elektromos vezetéseinek a meghatározása (2. feladat) esetén nincs szükség, mert ezek az értékek elég nagyok a víz vezetéséhez képest – legalábbis abban az esetben, ha a használt desztillált víz kellően tiszta.

Az edényállandó ( $C$ ) meghatározásához mérje meg a  $0,010 \text{ mol/dm}^3$ , majd a  $0,10 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú KCl-oldat elektromos vezetését ( $G$ ), és számolja ki az edényállandót. A kapott két érték átlaga adja a mérőelektrodra jellemző edényállandót. (Az edényállandó meghatározását részletesebben megtalálja a 206. gyakorlat leírásánál.) A számoláshoz használja a 206-2. táblázat adatait.

## 2. feladat: Gyenge sav fajlagos elektromos vezetésének meghatározása és moláris fajlagos vezetésének számítása

Határozza meg a kiadott, ismert koncentrációjú gyenge sav elektromos vezetését ( $G$ ), majd az 1. feladatban kapott edényállandó ( $C$ ) segítségével a (206-4) összefüggés alapján számolja ki az oldat fajlagos elektromos vezetését ( $\kappa$ ), ennek ismeretében pedig a (206-3) egyenlet alapján a savoldat moláris fajlagos vezetését ( $\Lambda_m$ ).

## 3. feladat: Gyenge sav disszociációs állandójának a meghatározása

Az **otthon előre elvégzett számolások** alapján készítsen az ismert koncentrációjú savoldatból 5-6 különböző koncentrációjú oldatot az  $0,00010$ - $0,010 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációtartományban (pl.  $0,010$ ;  $0,0050$ ,  $0,0010$  stb.). Az oldatok térfogata  $100,00 \text{ cm}^3$  legyen, és a hígabb oldatokat fokozatos hígítással készítse. Ez azt jelenti, hogy a mérés pontossága érdekében csak az első 1-2 oldatot készítse a kiadott törzsoldatból, a további hígításokhoz használja a hígított oldatokat.

**FIGYELEM:** Ügyeljen az oldatok kellő homogenizálására az újabb hígítás előtt! Arra is figyeljen, hogy a pontos hígítás érdekében a használt mérőlombikoknak minden esetben tisztának kell lennie (vizes lehet), a pipettáknak pedig vagy tisztának és száraznak, vagy át kell őket öblíteni a pipettázni kívánt oldattal. A vezetőképesség-mérések során először a hígabb oldatokat mérje, majd haladjon a töményebbek felé – ily módon a vezetőképességi cellát csak az új oldattal kell minden esetben átöblíteni, desztillált vízzel nem.

### 212-1. táblázat:

Gyenge elektrolit elektromos vezetésének koncentrációfüggése

$c$ ( $\text{mol/dm}^3$ )	$G$ (S) *	$G_{\text{kor.}}$ (S)	$\kappa$ ( $\text{S cm}^{-1}$ )	$\Lambda_m$ ( $\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ )	$1/\Lambda_m$ , ( $\text{S}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ mol}$ )	$c \cdot \Lambda_m$ ( $\text{S cm}^2 \text{ dm}^{-3}$ )	$\alpha$

\* A  $G$  értékeket normál alakban írja be a táblázatba!

A különböző koncentrációjú oldatok mért (és szükség szerint korrigált) elektromos vezetéséből ( $G_{\text{korr.}}$ ) számolja ki azok fajlagos elektromos vezetését ( $\kappa$ ), majd a koncentráció figyelembevételével az oldatok moláris fajlagos vezetését ( $\Lambda_m$ ). A mért és a számolt értékeket a 212-1. táblázathoz hasonló táblázatban foglalja össze.

A (212-4) egyenletnek megfelelő egyenes paramétereiből határozza meg a gyenge sav végtelen hígítású oldatának moláris fajlagos vezetését ( $\Lambda_m^0$ ), illetve a gyenge sav disszociációállandóját ( $K_d$ ).

### **4. feladat: A gyenge sav disszociációfokának koncentrációfüggése**

A 3. feladatban kapott moláris fajlagos vezetések ( $\Lambda_m$ ) és a végtelen hígításhoz tartozó moláris fajlagos vezetés ( $\Lambda_m^0$ ) felhasználásával, a (212-2) egyenlet alapján számolja ki a különböző koncentrációjú oldatokra jellemző disszociációfokot ( $\alpha$ ), és folytassa a 212-1. táblázat kitöltését. Ábrázolja a kapott disszociációfokokat a koncentráció függvényében. Értelmezze a kapott ábrát.

## Ellenőrző kérdések

### Elméleti kérdések:

1. Elektromos vezetés, fajlagos és moláris fajlagos vezetés fogalma, mértékegysége, kapcsolatuk.
2. Elektrolitok elektromos vezetésmérésének problémái.
3. Az edényállandó fogalma és meghatározása.
4. Disszociációfok fogalma, változása a koncentrációval, kapcsolata a moláris fajlagos vezetéssel.
5. Savi disszociációs állandó fogalma; a disszociációs állandó és a disszociációfok kapcsolata egyértékű gyenge savak esetén.
6. Milyen módszerekkel lehet sav-bázis egyensúlyokat vizsgálni?

### Számítási feladatok:

1. Egy  $0,02000 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú KCl-oldat elektromos vezetése  $10,51 \text{ mS}$ . Számolja ki az edényállandót, ha a  $0,02000 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú KCl-oldat fajlagos elektromos vezetése  $2,770 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ .
2. Az  $1,028 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú ecetsavoldat moláris elektromos vezetése  $48,15 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ , a végtelen híg ecetsavoldaté pedig  $390,6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ . Mennyi az  $1,028 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú ecetsavoldatban a disszociációfok, és mennyi az ecetsav disszociációs állandója?
3. Számolja ki a  $0,02000 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú KCl-oldat moláris fajlagos vezetését, ha fajlagos elektromos vezetése  $2,770 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ .

## 213. Amfolitok disszociációs viszonyainak tanulmányozása

*Elvégzendő feladat: Glicin izoelektromos pH-jának meghatározása pH-metriás módszerrel.*

### **Irodalom:**

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

<http://www.jgp.org/cgi/reprint/3/3/291.pdf>

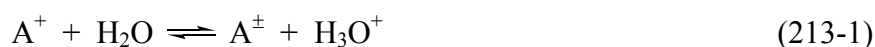
Dr. Csongor Józsefné, Dr. Horváthné Dr. Csajbók Éva, Dr. Kathó Ágnes: Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlat I. (Bevezetés a fizikai kémiai mérésekbe), 106. gyakorlat

### **Elméleti alapok**

Amfoter vegyületeknek, vagy amfolitoknak nevezzük az olyan anyagokat, amelyek az oldószerből, a reakciópartnertől függően savként vagy bázisként is viselkedhetnek. Az amfolitok tipikus példái az aminosavak. Amfolit lehet egy háromértékű sav (pl. foszforsav) egyszeresen deprotonált formája, vagy egy olyan vegyület, amely mind protonálható, mind deprotonálható funkciós csoportot tartalmaz. Savi disszociációs állandó meghatározását végezhetjük spektrofotometriás (210. gyakorlat) vagy konduktometriás (212. gyakorlat) módszerrel is.

Vegyük például a legegyszerűbb aminosavat, a glicint, amelynek protonált alakját ( $^+\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ) jelöljük  $\text{A}^+$ -val, a semleges (ikerionos) formáját ( $^+\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ )  $\text{A}^\pm$ -val, a deprotonált alakját ( $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ ) pedig  $\text{A}^-$ -val.

Az első protolitikus egyensúlyi állandót (első savi disszociációs állandó,  $K_1$  vagy  $K_{s1}$ ) a következő egyensúlyra definiáljuk:



$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^\pm]}{[\text{A}^+]} \quad (213-2)$$

A (213-1) folyamattal savas közegben kell számolnunk, és ilyen körülmények között elhanyagolható az ikerionos forma ( $\text{A}^\pm$ ) deprotonálódása.  $K_1$  értékét tehát erős savval való titrálás adataiból lehet számolni a következő megfontolások után:

Jelöljük az amfoter elektrolit (glicin) teljes analitikai koncentrációját az egyensúlyi rendszerben  $c_A$ -val, a hozzáadott erős, egyértékű sav (pl. sósav) teljes analitikai koncentrációját szintén az egyensúlyi rendszerben  $c_s$ -sel. Savas közegben ezek a teljes koncentrációk a következőképpen fejezhetők ki az egyensúlyi részecske-koncentrációkkal:

$$c_A = [A^\pm] + [A^+] \quad (213-3)$$

$$c_s = [H_3O^+] + [A^+] \quad (213-4)$$

A (213-3) és (213-4) egyenletekből helyettesítsük be az  $[A^\pm]$  és  $[A^+]$  értékét a (213-2) egyenletbe. Ekkor a következő egyenletet kapjuk:

$$K_1 = \frac{[H_3O^+](c_A - c_s + [H_3O^+])}{c_s - [H_3O^+]} \quad (213-5)$$

Tehát, ha az amfolitot ( $c_A$ ) és a savat ( $c_s$ ) ismert koncentrációban tartalmazó oldatnak megmérjük a pH-ját (amiből az oxóniumion-koncentráció meghatározható),  $K_1$ -et számolhatjuk. Természetesen elvben más, potenciometrikus vagy spektroszkópai módszert is használhatunk a koncentrációk meghatározására.

A glicin második protolitikus egyensúlyi állandóját ( $K_2$ ) a következő folyamatra definiáljuk:



$$K_2 = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[A^\pm]} \quad (213-7)$$

A (213-6) egyensúllyal lúgos közegben kell számolnunk, és ekkor eltekinthetünk a karboxilcsoport protonálódásától, azaz a (213-1) egyensúlytól.  $K_2$  értékét tehát erős lúggal való titrálás adataiból lehet számolni. Ilyenkor a következő anyagmérleget írhatjuk fel:

$$c_A = [A^\pm] + [A^-] \quad (213-8)$$

$$c_b = [A^-] + [OH^-] \quad (213-9)$$

(213-8), (213-9) és a víziionszorzat ( $K_v = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ ) figyelembevételével (213-7) a következő alakban írható fel:

$$K_2 = \frac{[H_3O^+](c_b[H_3O^+] - K_v)}{[H_3O^+](c_A - c_b) + K_v} \quad (213-10)$$

ahol  $c_b$  az egyértékű erős bázis (pl. NaOH) teljes analitikai koncentrációja az egyensúlyi elegyben.

A pH-t egy megfelelően összeállított galvánelem elektromotoros erejének mérésével határozhatjuk meg a korábbiakban (Dr. Csongor Józsefné, Dr. Horváthné Dr. Csajbók Éva, Dr. Kathó Ágnes: Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlat I. (Bevezetés a fizikai kémiai mérésekbe), 106. gyakorlat) megismert módon.

**Otthon előre elvégzendő feladatok:**

- Számítsa ki az  $1,00 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú HCl-oldat pH-ját  $25^\circ\text{C}$ -on (a számolásokhoz használja fel, hogy a vízionszorzat értéke  $K_v = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ ).
- Írja le röviden az izoelektromos fókuszálás módszerének a lényegét.
- Számolja ki, hogy a méréshez összeállítandó mintákban mennyi lesz a  $c_A$ ,  $c_S$ , ill.  $c_B$  értéke. A számolások eredményét írja be a 213-1., illetve a 213-2. táblázatok megfelelő soraiba.

**A gyakorlat leírása****Szükséges anyagok, eszközök:**

pH-mérő kombinált üvegelektróddal  
 főzőpoharak, pipetták, büretták  
 pufferoldatok  
 glicinoldat (amfolit)  
 $0,010 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú HCl-oldat (sav)  
 $0,010 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú NaOH-oldat (lúg)

**1. feladat: Az üvegelektrod pH-megfelelésének a meghatározása**

Helyezze üzembe a pH-mérőt, majd bemelegedése után – amennyiben a technikustól vagy a gyakorlatvezetőtől nem kap ezzel ellentétes utasítást – kalibrálja be a készüléket a két kiadott puffer (pl. pH = 4,00 és pH = 9,18) segítségével. Ezután mérje meg az üvegelektrod potenciálját ( $E$ ) a két, egymástól legalább két pH-egységben (pl. pH<sub>1</sub> = 4,00 és pH<sub>2</sub> = 9,18) különböző pufferben. (Az elektromotoros erő mérésének leírása a Dr. Csongor Józsefné, Dr. Horváthné Dr. Csajbók Éva, Dr. Kathó Ágnes: Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlat I. (Bevezetés a fizikai kémiai mérésekbe), 106. gyakorlatnál található meg.)

A mért potenciálok (elektromotoros erők,  $E_1$  és  $E_2$ ), valamint a két puffer pH-ja (pH<sub>1</sub> és pH<sub>2</sub>) alapján, a (213-11) egyenlet szerint számolja ki az üvegelektrod pH-megfelelését, és a kapott értéket vesse össze az elméleti értékkel ( $-59,1 \text{ mV/pH-egység } 25^\circ\text{C}$ -on). A számolásnál ügyeljen az előjelek használatára.

$$\frac{\Delta E}{\Delta \text{pH}} = \frac{E_2 - E_1}{\text{pH}_2 - \text{pH}_1} \quad (213-11)$$

## 2. feladat: A glicin első protolitikus egyensúlyi állandójának meghatározása

Ha az amfolitot ( $c_A$ ) és a savat ( $c_s$ ) ismert koncentrációban tartalmazó oldatnak megmérjük a pH-ját (amiből az oxóniumion-koncentráció meghatározható),  $K_1$ -et számolhatjuk.

A meghatározáshoz egy-egy 25 cm<sup>3</sup>-es főzőpohárban állítsa össze a 213-1. táblázatban feltüntetett oldatokat. Mérje meg mindhárom oldat pH-ját, számolja ki az oldatok egyensúlyi oxóniumion-koncentrációját ( $[H_3O^+]$ ), majd az egyes oldatok teljes amfolit- ( $c_A$ ) és teljes sav- ( $c_s$ ) koncentrációjának számítása után a (212-5) egyenlet alapján számolja ki a glicin első protolitikus egyensúlyi állandóját ( $K_1$ ). Átlagolja a kapott három értéket.

**213-1. táblázat:** Az első protolitikus egyensúlyi állandó meghatározása

Az oldat sorszáma:	1.	2.	3.
$V(0,20 \text{ M glicinoldat}) (\text{cm}^3)$	5,00	10,00	15,00
$V(0,010 \text{ M sósavoldat}) (\text{cm}^3)$	15,00	10,00	5,00
$c_A (\text{mol/dm}^3)$			
$c_s (\text{mol/dm}^3)$			
pH			
$[H_3O^+] (\text{mol/dm}^3)$			
$K_1 (\text{mol/dm}^3)$			
$K_{1\text{átlag}} (\text{mol/dm}^3)$			

## 3. feladat: A második protolitikus egyensúlyi állandó meghatározása

A meghatározáshoz állítsa össze a 213-2. táblázatban szereplő reakcióelegyeket. Mérje meg mindhárom oldat pH-ját. A mért értékekből számolja ki az oxóniumion-koncentrációkat, majd  $c_A$  és  $c_b$  kiszámítását követően a (213-10) egyenlet alapján a  $K_2$  egyensúlyi állandót. Átlagolja a három számítás eredményét.

**213-2. táblázat:** A második protolitikus egyensúlyi állandó meghatározása

Az oldat sorszáma:	4.	5.	6.
$V(0,20 \text{ M glicinoldat}) (\text{cm}^3)$	5,00	10,00	15,00
$V(0,010 \text{ M NaOH-oldat}) (\text{cm}^3)$	15,00	10,00	5,00
$c_A (\text{mol/dm}^3)$			
$c_b (\text{mol/dm}^3)$			
pH			
$[\text{H}_3\text{O}^+] (\text{mol/dm}^3)$			
$K_2 (\text{mol/dm}^3)$			
$K_2$ átlag ( $\text{mol/dm}^3$ )			

**4. feladat: A glicin izoelektromos pH-jának a kiszámítása**

Az **izoelektromos pH** (izoelektromos pont) az a pH-érték, amelyen a protonált ( $\text{A}^+$ ) és a deprotonált ( $\text{A}^-$ ) forma koncentrációja megegyezik. Ennek figyelembe vételével, valamint a (213-2) és (213-7) egyenlet összevetésével azt kapjuk, hogy az izoelektromos pontban az oxóniumion-koncentráció ( $[\text{H}_3\text{O}^+]_{i.e.}$ ):

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{i.e.}^2 = K_1 \cdot K_2 \quad (213-12)$$

Innen:

$$\text{pH}_{i.e.} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2} \quad (213-13)$$

A 2. és 3. feladatban meghatározott  $K_1$ - és  $K_2$ -átlagok felhasználásával számolja ki a glicin izoelektromos pH-ját.

## Ellenőrző kérdések

### Elméleti kérdések:

1. A pH fogalma és meghatározásának problémái.
2. A membránelektrodok (ionszelektív elektrodok) működési elve.
3. Az üvegelektrod felépítése, legfontosabb tulajdonságai (pH-megfelelés, savi- és alkáli-hiba, aszimmetriapotenciál, élettartam).
4. Amfolitok fogalma. Az izoelektromos pH.
5. A glicin első protolitikus egyensúlyi állandója meghatározásának elve. Alternatív mérési módszerek lehetőségei.

### Számítási feladatok:

1. Számolja ki az  $1,52 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú NaOH-oldat pH-ját.
2. Mennyi lesz a glicin teljes analitikai koncentrációja abban az egyensúlyi elegyben, amelyet 15,00 cm<sup>3</sup> 0,010 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú NaOH-oldat és 5,00 cm<sup>3</sup> 0,2 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú glicinoldat összeöntésével hoztunk létre?
3. Számolja ki az alanin izoelektromos pH-ját. Az alanin első protolitikus egyensúlyi állandója  $4,47 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>, a második protolitikus állandója pedig  $1,35 \cdot 10^{-10}$  mol/dm<sup>3</sup>.

## 214. Komplexionok lépcsőzetes képződésének vizsgálata

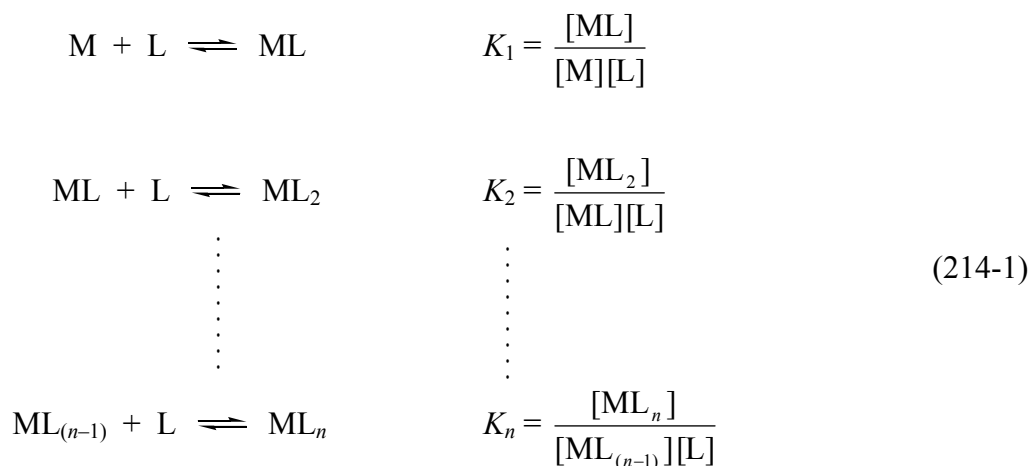
**Elvégzendő feladat:** A  $[Cu(NH_3)_i]^{2+}$  (ahol  $i = 1, 2, 3, 4$ ) komplexionok stabilitási állandójának meghatározása potenciometrikusan a Bjerrum-féle grafikus módszerrel. A kapott stabilitási állandók alapján a képződési és az eloszlási függvények számítása.

### Irodalom:

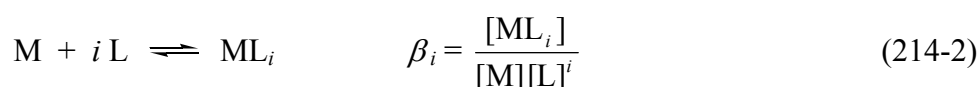
Dr. Póta György: Fizikai kémia gyógyszerészhallgatók számára, Kossuth Egyetemi Kiadó, 9.3. fejezet

### Elméleti alapok

Egy M fémiont és L ligandumot tartalmazó oldatban az alábbi egyensúlyokkal lépcsőzetes komplexképződés játszódik le (az egyszerűség kedvéért a töltéseket nem tüntettük fel):



ahol  $n$  az adott M fémiont és L ligandum kölcsönhatására jellemző maximális ligandumszám (maximális koordinációs szám);  $K_1, K_2 \dots K_n$  az úgynevezett lépcsőzetes stabilitási állandók. A komplex stabilitását a bruttó stabilitási szorzatokkal is jellemezhetjük, amely az M, ML,  $ML_2 \dots ML_n$  sorozaton belül valamely  $ML_i$  komplexnek az M-ből és  $i$  mol L-ből való képződését jellemzi (ahol  $i \leq n$ ):



A bruttó stabilitási szorzat és a lépcsőzetes stabilitási állandók között az alábbi kapcsolat áll fenn:

$$\beta_i = K_1 \cdot K_2 \cdots K_i = \prod_{j=1}^i K_j \quad (214-3)$$

Az M, ML ... ML<sub>n</sub> összetételű komplexet egyidejűleg tartalmazó egyensúlyi rendszer jellemzésére *Niels Bjerrum* az átlagos ligandumszámot ( $\bar{n}$ ) definiálta, ami egy adott rendszerben a fémionhoz kötött ligandum és a fémion teljes koncentrációjának a hányadosa:

$$\bar{n} = \frac{c_L - [L]}{c_M} \quad (214-4)$$

ahol  $c_L$  a ligandum hígítás figyelembe vételével számított teljes analitikai (bemérési) koncentrációját,  $[L]$  a szabad, fémionhoz nem kötött ligandum egyensúlyi koncentrációját,  $c_M$  pedig a fémionnak ugyancsak a hígítás figyelembe vételével vett bemérési koncentrációját jelöli. Az átlagos ligandumszám az M, ML, ML<sub>2</sub> ... ML<sub>n</sub> sorozat egyensúlyi koncentrációival a következőképpen adható meg:

$$\bar{n} = \frac{[ML] + 2[ML_2] + 3[ML_3] + \cdots + n[ML_n]}{[M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + \cdots + [ML_n]} \quad (214-5)$$

Az egyensúlyi koncentrációkat akár a lépcsőzetes stabilitási állandókkal, akár a bruttó stabilitási szorzatokkal kifejezhetjük, így (214-5) a következőképpen írható fel:

$$\bar{n} = \frac{K_1[L] + 2K_1K_2[L]^2 + \cdots + nK_1K_2 \cdots K_n[L]^n}{1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2 + \cdots + K_1K_2 \cdots K_n[L]^n} = \frac{\sum_{j=1}^n \left( j \cdot [L]^j \cdot \prod_{k=1}^j K_k \right)}{1 + \sum_{j=1}^n \left( [L]^j \cdot \prod_{k=1}^j K_k \right)} \quad (214-6)$$

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + \cdots + n\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \cdots + \beta_n[L]^n} = \frac{\sum_{j=1}^n j \cdot \beta_j \cdot [L]^j}{1 + \sum_{j=1}^n \beta_j \cdot [L]^j} \quad (214-7)$$

Ugyancsak jellemzi ezeket az egyensúlyi rendszereket a képződési fok ( $\alpha$ ), melyet az alábbi módon definiálunk:

$$\alpha = \bar{n} / n \quad (214-8)$$

illetve valamelyik  $i$ -edik komplex képződési foka:

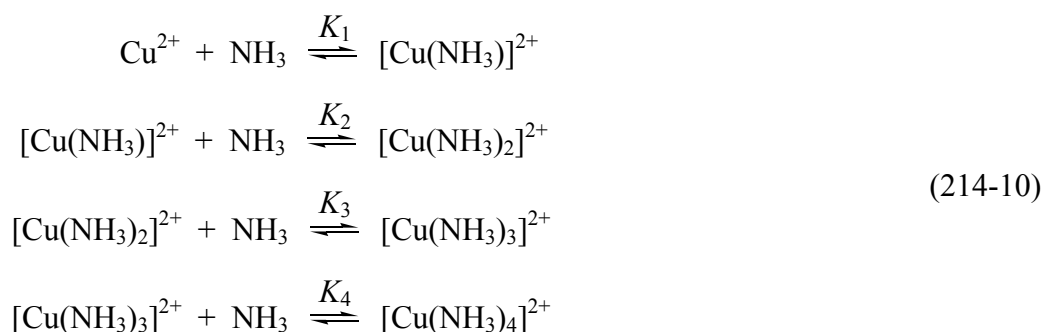
$$\alpha_i = \frac{[ML_i]}{c_M} = \frac{\beta_i [L]^i}{1 + \sum_{j=1}^n \beta_j [L]^j} \quad (214-9)$$

Az adott rendszer összetételét a fentiek alapján a szabad ligandumkoncentráció egyértelműen meghatározza. Ahhoz, hogy a teljes koncentrációk ismeretében az egyes részecskék koncentrációját is meg tudjuk mondani, ismernünk kell a stabilitási állandókat is. Meghatározásukra az ad lehetőséget, hogy a komplexképződést az oldat számos sajátosságának a megváltozása kíséri. A komplex képződését követő koncentrációváltozások érzékenyen követhetők pl. spektrofotometriásan, vagy egy megfelelően megválasztott koncentrációs galvánelem-, vagy redoxirendszerek potenciáljának a mérésével. A potenciometriás módszerek közül az egyik legelterjedtebb a pH-potenciometria (pH-metria). A ligandumok többségénél ugyanis a megfelelő konjugált sav egy gyenge sav, azaz a komplexképződési folyamat kompetíciós reakciót jelent az oxóniumion és a központi fémion (M) között.

A stabilitási állandók pH-metriás meghatározására két lehetőség van:

1. Adott fémkoncentráció mellett vizsgáljuk meg a ligandum hozzáadására bekövetkező pH-változást (azaz a ligandum oldatával titrálunk).
2. Állandó fémion- és ligandumkoncentráció mellett követjük a lúg vagy sav hozzáadásának a hatására bekövetkező pH-változást.

A gyakorlat során az 1. pontban leírtak szerint járunk el,  $\text{CuCl}_2$ -oldatot titrálunk  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -ot nagy feleslegben tartalmazó  $\text{NH}_3$ -oldattal. Az így kialakuló rendszerben a következő egyensúlyokkal kell számolni:



A nagy és állandó  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -koncentráció részben az  $\text{OH}^-$ -ion  $\text{Cu}^{2+}$ -ionhoz való koordinálását (azaz a réz(II) hidrolízisét, és így a  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  csapadék leválását) gátolja, részben az állandó ionerősséget, azaz a következő egyenlőség fennállását biztosítja:

$$[\text{NH}_3]_0 \cdot [\text{H}^+]_0 = [\text{NH}_3]_x \cdot [\text{H}^+]_x \quad (214-11)$$

ahol  $[\text{H}^+]_0$  a kiindulási ammónia oldat pH-jából számolt  $[\text{H}^+]$ .

Ez logaritmizált formában a következőképpen írható fel:

$$\lg[\text{NH}_3]_0 + \lg[\text{H}^+]_0 = \lg[\text{NH}_3]_x + \lg[\text{H}^+]_x \quad (214-12)$$

A (214-11) és (214-12) egyenletben  $[H^+]_0$ , illetve  $[NH_3]_0$  az oxóniumion, illetve az ammónia egyensúlyi koncentrációja a titrálásra használt oldatban,  $[NH_3]_x$  és  $[H^+]_x$  pedig a reakcióelegy egyensúlyi szabad ammónia- és oxóniumion-koncentrációja a komplexképződés valamely fázisában. Mivel az egyenlet bal oldalán szereplő mennyiségeket ismerjük, az oldat pH-ját ( $pH = -\lg[H^+]_x$ ) mérve a szabad  $NH_3$ -koncentráció, és abból  $\bar{n}$  kiszámolható.

Mint ahogy  $\bar{n}$  csak a szabad ligandumkoncentráció és a stabilitási állandók függvénye, az  $\bar{n} = f(-\lg[NH_3]_x)$  függvényből a stabilitási állandók meghatározhatók. Ehhez alkalmazhatjuk a Bjerrum-féle módszert. A módszer alkalmazhatóságának feltétele az, hogy a lépcsőzetes egyensúlyok teljesen szétváljanak ( $K_{(j-1)}/K_j > 10^4$ ), azaz egyidejűleg csak két komplex legyen jelen számottevő mennyiségben az oldatban. Ekkor a képződési függvény félértékpontjaiban (tehát amikor  $\bar{n} = i - 0,5$ , azaz a  $Cu^{2+} - NH_3$  rendszerre  $\bar{n} = 0,5; 1,5; 2,5$  és  $3,5$ ) a ligandumkoncentráció reciproka a  $K_i$ -vel egyenlő:

$$K_i = \frac{1}{[NH_3]_{\bar{n}=(i-0,5)}} \quad (214-13)$$

Így az  $\bar{n} = f(-\lg[NH_3]_x)$  függvény  $\bar{n} = 0,5$  értéknél felvett  $-\lg[NH_3]_{\bar{n}=0,5}$  értékéből  $\lg K_1$ , az  $\bar{n} = 1,5$  helyen felvett  $-\lg[NH_3]_{\bar{n}=1,5}$  értékéből  $\lg K_2$  stb. számítható. Az általunk vizsgált rendszerekben a módszer alkalmazhatóságának feltétele (azaz hogy  $K_{(j-1)}/K_j > 10^4$ ) nem teljesül maradéktalanul, így a kapott állandók csak megközelítik a valódi értékeket.

A stabilitási állandók és a teljes koncentrációk ismeretében meghatározhatjuk az egyes komplexfajták koncentrációját, illetve képződési fokát. A képződési fokokat a  $p[NH_3]$  függvényében ábrázolva (ahol  $p[NH_3] = -\lg[NH_3]$ ) az eloszlási függvényeket kapjuk meg.

### Otthon előre elvégzendő feladatok:

- Írja fel a  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_i]^{2+}$  komplexek ( $i = 1-4$ ) képződését jellemző  $K_i$  és  $\beta_i$  értékeket. (Ebben segíthet a (214-1), (214-2) és (214-10) egyenlet.)
- Amennyiben egy oldat  $0,180 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $\text{NH}_3$ -ra nézve, és  $0,200 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -ra, számolja ki, hogy ...
  - a) mennyi a fogyás, ha az oldat  $10,00 \text{ cm}^3$ -ét  $0,100 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $\text{HCl}$ -oldattal titráljuk;
  - b) mennyi a kiindulási, illetve az ekvivalenciapontban lévő oldat pH-ja. (Az ammóniára  $K_b = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ , és a titrálás során a térfogatok additívnak tekinthetők.)
- Kb. milyen pH-értéket vár egy olyan oldatra, amely  $0,030 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $\text{CuCl}_2$ -ra és egyben  $2,00 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -ra nézve? (Lásd: a gyakorlat során használt  $\text{CuCl}_2$ -oldat.)

## A gyakorlat leírása

### Szükséges anyagok, eszközök:

pH-mérő kombinált üvegelektóddal

mágneses keverő

$50 \text{ cm}^3$ -es büretta

$25 \text{ cm}^3$ -es automata büretta pontosan ismert koncentrációjú  $\text{HCl}$ -oldattal (közös asztalon)

pipetták

főzőpoharak

Számítógép és számítógépes program

### **1. feladat: A pH-mérő kalibrálása és az ammóniaoldat koncentrációjának a meghatározása**

Helyezze üzembe a pH-mérőt, majd bemelegedése után hitelesítse a két kiadott pufferoldatra (a pufferoldatok pH-ja szerepel az őket tartalmazó folyadéküvegen).

**FIGYELEM:** Ennél a gyakorlatnál a pontos végeredmény érdekében fontos, hogy a pH-mérő jól legyen bekalibrálva. Ha szükséges, kérjen ehhez segítséget a gyakorlatvezetőtől vagy a technikustól.

Mérje meg a gyakorlathoz előkészített  $0,030 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $\text{CuCl}_2$ -oldat (amely ugyanakkor  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -ra nézve  $2,00 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú) pH-ját, és írja fel a jegyzőkönyvébe a mért értéket.

Állapítsa meg az  $\text{NH}_3$ -oldat (amely ugyanakkor  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -ra nézve  $2,00 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú) koncentrációját pontosan ismert koncentrációjú (kb.  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ ) sósavval történő titrálással ( $[\text{NH}_3]_0$ ). Ehhez három titrálólombikba pipettával mérjen be  $10,00$ - $10,00 \text{ cm}^3$  ammónia-oldatot, majd tegyen bele néhány csepp metilnarancs indikátort. A titrálóoldatot (kb.  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $\text{HCl}$ -oldat) automata bürettában találja. Az ammónia-koncentráció kiszámolásánál a  $\text{HCl}$  pontos koncentrációját használja.

Mérje meg az  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -os  $\text{NH}_3$ -oldat pH-ját is ( $\text{pH}_0$ ), számolja ki  $[\text{H}^+]_0$ -t.

## 2. feladat: $\text{CuCl}_2$ -oldat titrálása ammóniaoldattal

A  $\text{CuCl}_2$  ammóniával történő titrálásához mérjük be egy  $150 \text{ cm}^3$ -es főzőpohárba  $50,00 \text{ cm}^3$  ( $V_0$ )  $0,0300 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $\text{CuCl}_2$ -oldatot. Egy  $50 \text{ cm}^3$ -es bürettát töltünk meg a már ismert koncentrációjú ammóniaoldattal. Állandó keverés mellett először  $10 \text{ cm}^3$ -ig  $1 \text{ cm}^3$ -enként, majd  $2 \text{ cm}^3$ -enként adagoljuk az  $\text{NH}_3$ -oldatot, s minden részlet után mérjük meg az oldat pH-ját ( $\text{pH}_x$ ). A műveletet csapadék megjelenéséig kell folytatni. Ha ilyen változást nem észlel, akkor összesen  $40 \text{ cm}^3$  titráló folyadékot adjon hozzá a  $\text{CuCl}_2$ -oldathoz

**FIGYELEM:** Mint minden titrálásnál, itt is érvényes, hogy az *nem* okoz pontatlanságot a mérésnél, ha nem pontosan  $1,00$ , illetve  $2,00 \text{ cm}^3$  titrálóoldatot adagol egy-egy lépésben, viszont az *igen*, ha nem írja fel a hozzáadott térfogatot pontosan (a bürettáról a térfogat  $0,01 \text{ cm}^3$  pontossággal leolvasható).

Mérési adatait az alábbihoz hasonló táblázatban tüntesse fel:

**214-1. táblázat:**  $\text{CuCl}_2$ -oldat  $\text{NH}_3$ -oldattal való titrálása

$V_{\text{NH}_3}$ ( $\text{cm}^3$ )	$\text{pH}_x$	$\text{p}[\text{NH}_3]_x$	$[\text{NH}_3]_x$	$\bar{n}$
0,0				
1,0				
2,0				
...				
10,0				
12,0				
...				
40,0				

### 3. feladat: A stabilitási állandók meghatározása és az eloszlási függvény szerkesztése

A gyakorlatvezető által kijelölt három titrálási pontban számolja ki az  $[\text{NH}_3]_x$ ,  $p[\text{NH}_3]_x$  és  $\bar{n}$  értékét a (214-11), (214-12), valamint a (214-4) egyenletek alapján. Egy esetben a részletes számításokat is mellékelje. Ezután a mérési adatok kiértékelésére használt számítógépes program segítségével adja meg az összes ponthoz tartozó  $\bar{n}$  értéket (mellékelje a kinyomtatott táblázatot). Hasonlítsa össze a saját és a program által nyert adatokat.

A számítógépes program segítségével ábrázolja a kapott  $\bar{n}$  értékeket a  $p[\text{NH}_3]$  függvényében, és határozza meg a stabilitási állandókat. Ezek, valamint a teljes koncentrációk ismeretében szerkessze meg az eloszlási függvényeket.

## Ellenőrző kérdések

### Elméleti kérdések:

1. Komplexképződési függvény.
2. Stabilitási állandók meghatározásának módszerei.
3. Stabilitási állandók meghatározása Bjerrum-féle grafikus módszerrel.
4. pH-mérés elmélete és gyakorlata.

### Számítási feladatok:

1. Számolja ki a 0,0100, illetve az 1,00 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú NH<sub>3</sub>-oldat pH-ját. ( $K_{b,ammónia} = 1,75 \cdot 10^{-5}$  1,00 mol/dm<sup>3</sup>) Mennyi lesz a pH, ha ebből a két oldatból 10,00-10,00 cm<sup>3</sup>-nyit összekeverünk? (Az elegyítés során a nincs térfogatkontrakció.)
2. Számolja ki a 0,100 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú NH<sub>3</sub>-, illetve NH<sub>4</sub>Cl-oldat pH-ját. ( $K_{b,ammónia} = 1,75 \cdot 10^{-5}$  1,00 mol/dm<sup>3</sup>) Mennyi lesz a pH, ha ebből a két oldatból 10,00-10,00 cm<sup>3</sup>-nyit összekeverünk? (Az elegyítés során a nincs térfogatkontrakció.)
3. Egy oldatban a CuCl<sub>2</sub> analitikai koncentrációja 0,00300 mol/dm<sup>3</sup>, az ammóniáé pedig 2,00 mol/dm<sup>3</sup>. Mennyi lesz az oldatban a Cu<sup>2+</sup>-ion egyensúlyi szabad koncentrációja, ha a réz(II)-amminkomplexek stabilitási szorzat értékei a következők:  $\lg\beta_1 = 4,13$ ,  $\lg\beta_2 = 7,61$ ,  $\lg\beta_3 = 10,48$  és  $\lg\beta_4 = 12,59$ .

## A reakciókinetikai mérésekről

A termodinamika megszabja a természetben lehetséges fizikai, kémiai és biológiai folyamatok kereteit és irányát, de nem szolgáltat elegendő információt a folyamatok időbeliségének tisztázásához. Ennek leírására további tapasztalatok figyelembevételével a reakciókinetika alkalmas.

A reakciókinetika központi feladata a sebességi egyenlet meghatározása, és a reakciót befolyásoló egyéb tényezők alapján javaslatot tenni a reakció mechanizmusára. Ehhez különböző körülmények között tanulmányozzuk a reakció lefolyását, vagyis a kiindulási anyagok és a termékek koncentrációjának időbeli változását. Tehát analitikai módszerekkel koncentrációkat kell meghatározni. Az, hogy lehetőleg több részecske koncentrációját kövessük időben, annál is inkább fontosabb, mert a kinetikai mérések első lépése a sztöchiometria tisztázása. Széles koncentrációtartományban vizsgálva a reakciót a sztöchiometria változhat, vagyis nem pontosan teljesül a reakcióegyenletben megadott összefüggés a kiindulási anyagok és a termékek között. Más megfogalmazásban: mellékreakciók is lejátszódnak.

A reakció követésére bármilyen módszer alkalmas, amivel anyagmennyiséget vagy koncentrációt tudunk meghatározni. Például gáz halmazállapotú reaktáns vagy termék esetén mérhetjük a térfogatot, és ez állandó nyomás és hőmérséklet biztosítása esetén egyenesen arányos az adott anyag mennyiségével. Ilyen mérést hajtottunk végre a 115-ös gyakorlat során, amikor a hidrogén-peroxid bomlását tanulmányoztuk. A koncentrációval arányos bármilyen jel lehet a kinetikai mérés alapja. Például a forgatóképességet mérve következtethetünk a koncentráció-idő függésre a 109-es és a 216-os gyakorlat során. Fotometriás módszerrel is mérhetünk, amit a 215-ös és 218-as gyakorlat során fogunk alkalmazni. Időnkénti mintavételezés után a reakció megállításával – befagyasztásával – és klasszikus titrálással határozzuk meg az egyik reaktáns mennyiségét a 217-es gyakorlat során.

A különböző, a reakcióra hatást kifejtő tényezők között kiemelkedő fontosságúak a katalizátorok. Ezeket a 115., 215. és 217. gyakorlaton tanulmányozzuk. A 219. gyakorlat során egy összetett kinetikai mérést végzünk, amikor a reaktánsok koncentrációjának, valamint a katalizátoroknak a hatását is vizsgáljuk a jodid-perszulfát reakcióban.



Mivel a reakció terméke ecetsav, a frissen kinyitott aszpirines üveget ecetszagúnak érezzük. Szerencsére a reakció szobahőmérsékleten meglehetősen lassú, ezért befagyasztható. Hogy könnyen tanulmányozni tudjuk, a reakciót magas, kb. 60 °C hőmérsékleten játszadjuk le.

Kémiai szempontból a reakció egy észterhidrolízis, amilyenhez hasonlót a 217-es gyakorlaton is mérünk. A reakció mechanizmusa meglehetősen bonyolult: mind savak, mind lúgok katalizálják. Mivel a másik reaktáns víz, ezért vizes oldatban a reakció pszeudo-elsőrendű acetil-szalicilsavra nézve, tehát a sebességi egyenlet:

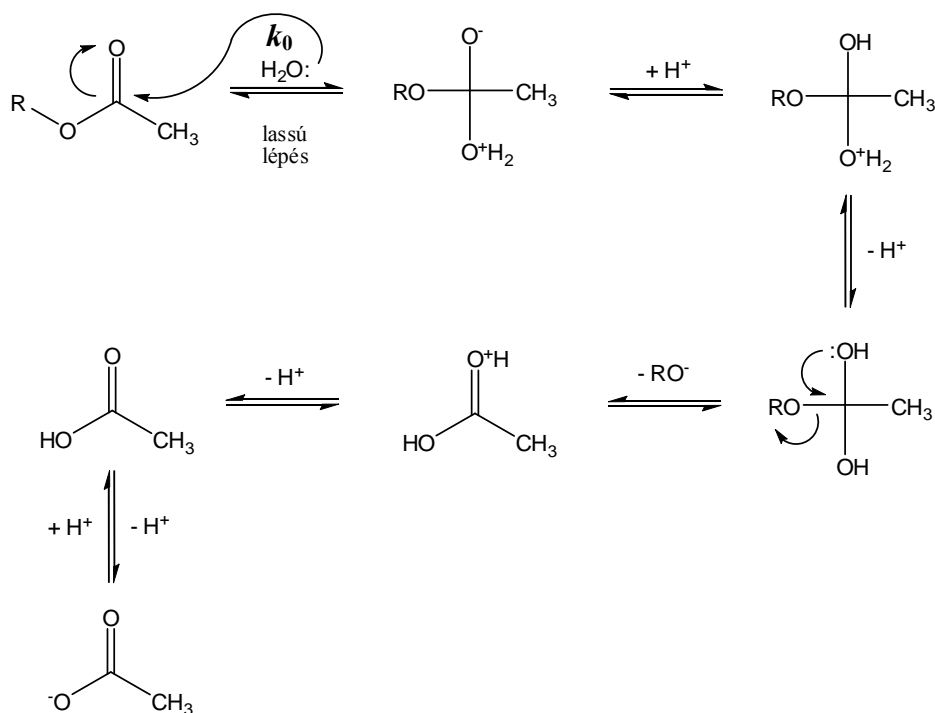
$$-\frac{d[\text{ASA}]}{dt} = k_{\text{obs}} \cdot [\text{ASA}] \quad (215-1)$$

ahol  $k_{\text{obs}}$  a tapasztalati sebességi együttható. A sebességi egyenlet mindig arra vonatkozóan tartalmaz információt, hogy a sebességmeghatározó (leglassúbb) lépésben milyen részecskék lépnek reakcióba. Ha a reakció katalizált, vagyis esetünkben a reakció hidroxónium- vagy hidroxidion jelenlétében gyorsabban játszódik le, mint a hiányában, akkor a reakció sebességi egyenlete több tagból áll. A helyzetet tovább bonyolítja, hogy a proton helyett más, a reakcióelegyben lévő sav, illetve a hidroxidion helyett más bázis is katalizálhatja a reakciót. Összességében egy észterhidrolízis sebességi egyenletének általános alakja a következő:

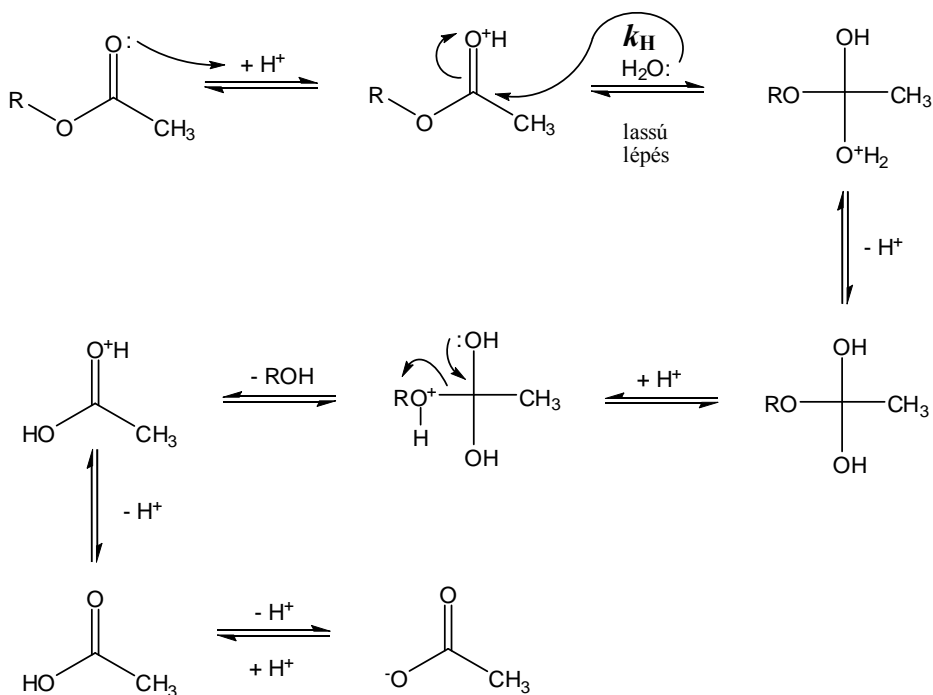
$$k_{\text{obs}} = k_0 + k_{\text{H}} [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{OH}} [\text{OH}^-] + \sum_{\text{HA}} k_{\text{HA}} [\text{HA}] + \sum_{\text{B}} k_{\text{B}} [\text{B}] \quad (215-2)$$

ahol HA, illetve B a rendszerben lévő sav, illetve bázis. Mindebből kitűnik, hogy a sebességi egyenlet meghatározásához és a reakció mechanizmusának leírásához széles pH-tartományban, különböző savak és bázisok jelenlétében kell vizsgálnunk a reakciót.

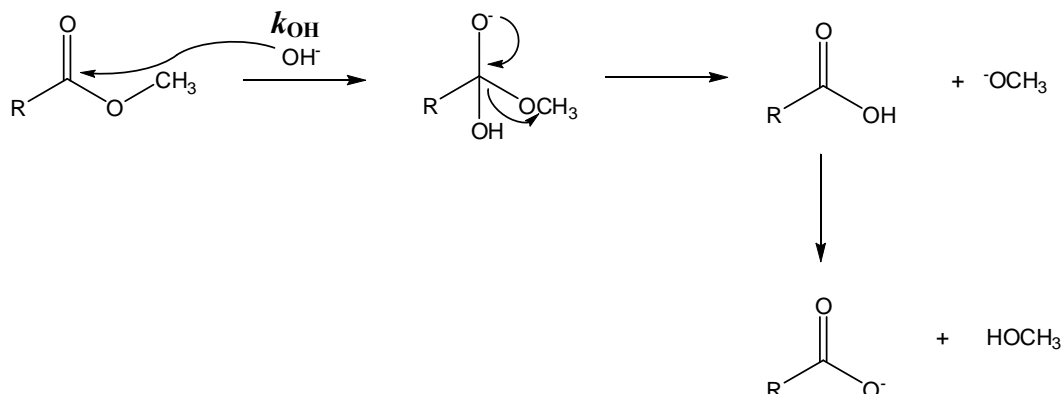
Az észterhidrolízis reakciómechanizmusának központi lépése, hogy a karboxil-szénatomra egy vízmolekula (vagy  $\text{OH}^-$ -ion) nukleofil támadást indít. Ha ez semleges közegben történik, akkor a nem katalizált, spontán reakcióról beszélünk, és a keletkező ikerionos, tetraédes köztitermék gyors egyensúlyi lépésekben átalakul a termékekké, az elsőrendű sebességi együttható  $k_0$  (a nyílak a szokásos konvenciót követve az elektronok elmozdulását jelzik):



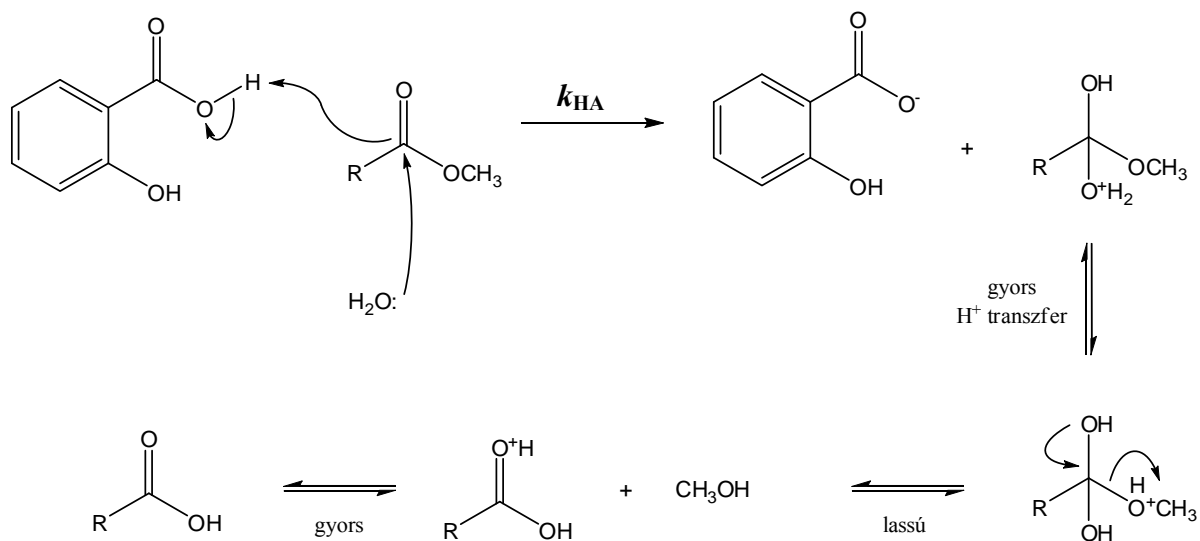
Savas közegben az észter protonálódik, és ez erőteljesebb kölcsönhatást jelent a karbonilszén és a nukleofil víz között, gyorsabb a reakció a proton- vagy hidroxóniumion által katalizált úton, a másodrendű sebességi együttható  $k_H$ :



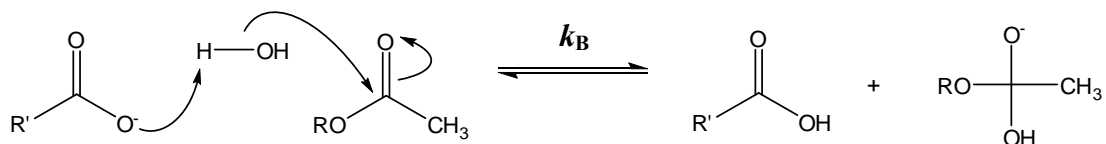
A víznél erősebb nukleofil a hidroxidion. Lúgos közegben jelentős a koncentrációja, így kapjuk az  $\text{OH}^-$  által katalizált utat, a másodrendű sebességi együttható  $k_{\text{OH}}$ :



A karboxilszén elektrofilitását a protonon kívül más, pl. a rendszerben lévő sav is növelheti. Ez jelenti az általános sav (HA) által katalizált utat. Ilyen sav lehet például a szalicilsav. A sebességi együttható ekkor  $k_{\text{HA}}$ :



Végül analóg módon egy általános bázis (B) által katalizált út is felírható, és bázisként bármely karboxilát, vagyis a szalicilátion is növelheti a víz nukleofilitását, a sebességi együttható  $k_{\text{B}}$ :



Esetünkben további bonyolító tényező, hogy a molekulában lévő karboxilcsoport és különösen lúgos közegben a karboxilátion intramolekuláris katalitikus hatást is kifejthet. Természetesen azt is ellenőrizni kell, hogy a pH beállítására használt pufferek katalizálják-e a reakciót.

A reakció követésére számos módszer alkalmas. Például HPLC-technikával elválaszthatjuk és kalibráló egyenes felvétele után közvetlenül meghatározhatjuk az elreagálatlan aszpirin vagy a termék szalicilsav, illetve szalicilát mennyiségét. Sajnos a HPLC-kolonnán is lejátszódhat a katalizált reakció, illetve az elválasztás során pl. a protonálódási reakciók eltolódhatnak, amit a kísérletek tervezése során figyelembe kell venni.

Általában nem jelent beavatkozást a rendszerbe, ha spektrofotometriás mérést végzünk. Ezzel a módszerrel a 104. gyakorlaton ismerkedtünk meg, és a 210., valamint a 211. gyakorlaton egyensúlyi állandó meghatározásában már alkalmaztuk. Kihhasználhatjuk azt a tényt, hogy a kiindulási ASA és a termék szalicilsav fényelnyelése némileg különböző, különösen az UV-tartományban. Ha 298 nm-en, a szalicilsav/szalicilát rendszer izobesztikus pontján fotometrálunk, egyszerűsödik a kiértékelés.

Ha a pH beállítása után vas(III)-klorid-oldatot adunk a reakcióelegyhez – ami a szalicilsavval intenzív lila színű komplexet képez – a látható tartományban, 550 nm-en fotometrálhatunk, de ekkor még egy reakciót kell kapcsolnunk. Szerencsére a vas(III)-szalicilato-komplex képződése pillanatszerű és széles pH tartomány (pH = 2-5) optimális a komplex képződéséhez. Jelentős előnye ennek a módszernek, hogy a gyógyszertablettában lévő egyéb adalékok fényelnyelése nem zavar.

A fényabszorpció mértékét a Lambert-Beer-törvény írja le. Eszerint az optikailag egynemű és az adott hullámhosszúságú fényt részben elnyelő anyag fényelnyelése a következő összefüggéssel írható le:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon c \cdot d \quad (215-3)$$

ahol  $A$  a sugárzást elnyelő anyag abszorbanciája,  $c$  a koncentrációja,  $d$  a rétegvastagsága,  $I_0$  a beeső,  $I$  pedig az áteresztett fény intenzitása, és  $\varepsilon$  az anyagi minőségre jellemző állandó, az úgynevezett moláris abszorbancia. Mivel adott  $\lambda$  hullámhosszon több részecske is elnyelhet, a mért abszorbancia ezen elnyelések összege, azaz  $i$  komponens esetén:

$$A_\lambda = d \cdot \sum_{k=1}^i \varepsilon_{k\lambda} \cdot c_k \quad (215-4)$$

Tehát ha ismerjük az egyes komponensek spektrumát, azaz az  $\varepsilon_{k\lambda}(\lambda)$  függvényt a  $k$ -edik komponens  $c_k$  koncentrációjának a meghatározása egy lineáris egyenletrendszer megoldását

jelenti. Előfordulhat, hogy adott hullámhosszon két komponens ( $m$  és  $n$ ) moláris abszorpciós koefficiense azonos,  $\varepsilon_{m\lambda} = \varepsilon_{n\lambda}$ , azaz izobesztikus pontot észlelünk. Ezt kihasználhatjuk kémiai reakciók vizsgálatánál, például esetünkben – ha megtaláljuk a szalicilsav/szalicilát rendszer izobesztikus pontját – az ezen a hullámhosszon mért abszorbancianövekedés a termékek koncentrációjával arányos minden pH-n. A reakció teljes lejátszódását idő hiányában nem várjuk meg,  $A_\infty$  értékét számolással határozzuk meg. (A vas(III)-szaliciláto komplex moláris abszorpciós koefficiense 550 nm-en  $1180 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .)

Az  $A \rightarrow P$  elsőrendű reakció sebességi egyenletével már megismerkedtünk a 209-es gyakorlat során. A differenciális alak:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_P}{dt} = k \cdot c_A \quad (215-5)$$

A termék koncentrációjának időbeli változására 1:1 sztöchiometria esetén:

$$c_P = c_{A_0} (1 - e^{-kt}) \quad (215-6)$$

Azaz az abszorbancia változása:

$$A_t = A_\infty (1 - e^{-k_{\text{obs}}t}) \quad (215-7)$$

### Otthon előre elvégzendő feladat:

- Számítsa ki a várt  $A_{\infty}$  értékét 298 nm-en, ha 2,0 cm<sup>3</sup> aszpirin törzsoldatot (melynek koncentrációja 5,0 mg/cm<sup>3</sup>) 50,0 cm<sup>3</sup>-re hígítottunk, majd az ebből kivett 3,0 cm<sup>3</sup> mintát 25,0 cm<sup>3</sup>-re való hígítás után fotometráljunk. A szalicilsav/szalicilát rendszer moláris abszorpciós koefficiense az izobesztikus pontban, azaz 298 nm-en 3470 dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, az acetil-szalicilsav molekulatömege pedig  $M_{ASA} = 180$  g/mol.

## A gyakorlat leírása

**FIGYELEM:** A gyakorlat során magas hőmérsékletű savas és lúgos oldatokkal dolgozunk. Fokozottan ügyeljünk rá, hogy ne kerüljön a bőrünkre vagy a szemünkbe.

### Szükséges anyagok, eszközök:

UV fotométer

stopper

jég

termosztát és reakcióedény

25,00, 50,00 és 100,00 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikok

pipetták, főzőpoharak, Erlenmeyer-lombik

0,1 mol/dm<sup>3</sup> NaOH- és 0,1 mol/dm<sup>3</sup> HCl-oldat

kalmopirin vagy aszpirin tableta

### **1. feladat: A szalicilsav/szalicilát rendszer izobesztikus pontjának a meghatározása**

Mérjen be 138 mg (1,00 mmol) szalicilsavat, és oldja fel 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú NaOH-oldatban. Az oldatot mossa bele egy 100,00 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikba 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú NaOH-oldattal, és jelig töltse fel ugyanezzel az oldattal. Az így készült szalicilsav törzsoldat 1,00 cm<sup>3</sup>-ét mérje be egy másik 100,00 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikba, és ugyancsak töltse fel jelig 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú NaOH-oldattal. Ez lesz a lúgos szalicilsav-oldatunk. Egy harmadik 100,00 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikba mérjen be 1,00 cm<sup>3</sup>-t a szalicilsav törzsoldatból, és most 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú HCl-oldattal töltse fel jelig, ez lesz a savas szalicilsav-oldat. A hígítás során mindig alaposan rázza össze az oldatokat.

Kapcsolja be a Hitachi spektrofotométert. (A leírás a készülék mellett található). Vegye fel a lúgos és a savas szalicilsav-oldat spektrumát a 280-350 nm tartományban 5 nm-enkénti pontsűrűséggel, az izobesztikus pont közelében pedig 1 nm-enként. Töltse ki a 215-1. táblázatot.

**215-1. táblázat:** A szalicilsav/szalicilát rendszer izobesztikus pontjának a meghatározása

A szalicilsav analitikai koncentrációja a hígított oldatokban  $c_{SA} = \dots\dots\dots$  mol/dm<sup>3</sup>

Hullámhossz (nm)	$A_{\text{lúgos}}$	$A_{\text{savas}}$
280		
....		
310		

Ábrázolja az abszorbancia-hullámhossz görbékét, és határozza meg az izobesztikus pont hullámhosszát ( $\lambda_i$ ), valamint  $\varepsilon$  értékét ezen a hullámhosszon ( $\varepsilon_{\lambda_i}$ ), és vesse össze az irodalmi adattal. Az itt meghatározott adatokat tüntesse fel a 215-2. táblázat fejlécében is.

**2. feladat: A kinetikai mérések előkészítése**

Kapcsolja be a termosztátot, és a hőmérsékletet állítsa be 60 °C-ra. Jelöljön meg 5 db. 25,00 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikot S1, S2 ... S5 felirattal. Mindegyikbe öntsön kb. 5-10 cm<sup>3</sup> desztillált vizet.

Egy tableta gyógyszer (kalmopirint vagy aszpirint, hatóanyagtartalom: 500 mg) felhasználásával készítsen mérőlombikban 100,00 cm<sup>3</sup> vizes oldatot. Ha szükséges, jelre töltés után szűrje meg az oldatot, ez lesz az acetil-szalicilsav törzsoldat. Ha a törzsoldatot készen kapta, akkor azt használja.

A reakció követéséhez egy 50,00 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikba mérjen be 4,00 cm<sup>3</sup> acetil-szalicilsav törzsoldatot, jelig töltsen fel 1,0 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú HCl-oldattal és alaposan rázza össze. Ez lesz a savas reakcióelegy. Ebből a savas reakcióelegyből minél hamarabb vegyen ki 3,00 cm<sup>3</sup>-t, és töltsen fel jelig desztillált vízzel egy 25,00 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikba az  $A_0$  értékek meghatározásához ( $S_0$  minta).

**3. feladat: A kinetikai mérések elvégzése**

A termosztált reakcióedénybe öntsön kb. 20 cm<sup>3</sup> savas reakcióelegyet (lehetőleg a reakcióelegy elkészítése után minél gyorsabban), és indítsa el a stoppert. Vegyen 3,00-3,00 cm<sup>3</sup> mintát körülbelül az 5., 10., 20. 30. és 45. percben. A mintákat pipettázza rendre az S1 ... S5 mérőlombikokba, és töltsen fel jelig desztillált vízzel.

A reakció indításától eltelt időt minden esetben pontosan jegyezze fel a 215-2. táblázatba. A spektrofotométert állítsa be az izobesztikus pont hullámhosszára, és mérje meg az oldatok abszorbanciáját ezen a hullámhosszon, azaz folytassa a 215-2. táblázat kitöltését. A mintavételnél először engedjen ki kb. 2 cm<sup>3</sup>-t a termosztált bürettából, majd a következő 3,00 cm<sup>3</sup>-t tegye a mérőlombikba, hogy mindig a termosztált reakcióelegyből kapja a mintát. Ügyeljen a mintavételi idők pontos feljegyzésére.

**215-2. táblázat:** Az aszpirin hidrolízisének kinetikai vizsgálata savas közegbenAcetil-szalicilsav törzsoldat koncentrációja: .....mg/cm<sup>3</sup>Acetil-szalicilsav törzsoldat koncentrációja: ..... mol/dm<sup>3</sup>A hígított, fotometrált oldatban az aszpirin-koncentráció: ..... mol/dm<sup>3</sup>

Hőmérséklet: ..... °C

Az izobesztikus pont hullámhossza:  $\lambda_i = \dots\dots\dots$ nmA savas reakcióelegy (S<sub>0</sub>) elnyelése ezen a hullámhosszon:  $A_{S_0} = \dots\dots\dots$ A mért moláris extinkciós koefficiens ezen a hullámhosszon:  $\varepsilon_{\lambda_i} = \dots\dots\dots$ dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>A számított maximális elnyelés:  $A_\infty = \dots\dots\dots$ 

Minta jele	Reakcióidő (perc)	Mért abszorbancia, $A_t$	$A_t = A_t - A_{S_0}$	$A_\infty - A_t$	$\ln(A_\infty - A_t)$
S1					
....					
S5					

**4. feladat: A kinetikai mérések értékelése, valamint a sebességi együttható meghatározása**

Az aszpirin-koncentráció alapján határozza meg a számított maximális elnyelést, és az értéket írja be a 215-2. táblázat fejlécének megfelelő helyére.

Töltse ki a 215-2. táblázat hiányzó oszlopait (utolsó két oszlop).

Ábrázolja az  $\ln(A_\infty - A_t)$  mennyiséget az idő függvényében, és a meredekségből határozza meg a  $k_{\text{obs}}$  sebességi együtthatót, valamint számolja ki a reakció felezési idejét.

## Ellenőrző kérdések

### Elméleti kérdések:

1. A spektrofotometria alapelve. A Lambert-Beer-törvény és érvényessége. Izobesztikus pont fogalma.
2. Az aszpirin savkatalizált hidrolízisének reakcióegyenlete, kinetikai leírása. Az elsőrendű sebességi együttható és a felezési idő meghatározása.
3. Elsőrendű kémiai reakciók fogalma, sebességi egyenlete, sebességi együtthatója és felezési ideje.
4. Savak által katalizált észter hidrolízis mechanizmusa.
5. Bázisok által katalizált észter hidrolízis mechanizmusa.

### Számítási feladatok:

1. Egy elsőrendű reakció felezési ideje 5,0 perc. Hány %-os lesz a konverzió a reakció indítása után 15 perc múlva?
2. A törzsoldatunk koncentrációja  $0,15 \text{ mol/dm}^3$ . Ebből  $5,00 \text{ cm}^3$ -t  $100,0 \text{ cm}^3$ -re hígítottunk, majd a hígított oldatból  $2,5 \text{ cm}^3$ -t tovább hígítottunk  $50,0 \text{ cm}^3$ -re. Mekkora a várt fényelnyelés, ha a mérési hullámhosszon a moláris abszorpciós koefficiens  $\varepsilon = 3644 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ?
3. Egy elsőrendű reakció 10 perc alatt 10 %-os konverzióig jutott el. Mennyi a reakció sebességi együttható és a felezési idő?

## 216. A szacharóz savkatalizált hidrolízisének kinetikai vizsgálata

*Elvégzendő feladat:* Annak igazolása, hogy a szacharóz savas hidrolízise elsőrendű kinetikát mutat, valamint a sebességi együtthatót és a felezési idő polarimetriás módszerrel való meghatározása.

### Irodalom:

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

<http://www.staff.u-szeged.hu/~peintler/files/gyl/inverzio.pdf>

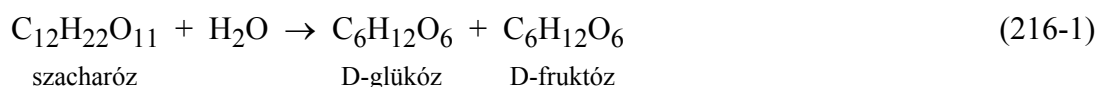
<http://www.tau.ac.il/~phchlab/experiments/Sucrose/Sucrose.htm>

<http://www.colby.edu/chemistry/PChem/lab/InversionSucrose.pdf>

Dr. Csongor Józsefné, Dr. Horváthné Dr. Csajbók Éva, Dr. Kathó Ágnes: Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlat I. (Bevezetés a fizikai kémiai mérésekbe), 109. gyakorlat

### Elméleti alapok

A szacharóz vizes oldatban szőlőcukorra és gyümölcscukorra hidrolizál:



Tiszta vizes oldatban a reakció nagyon lassú, megfelelő katalizátorok (pl.  $\text{H}^+$ ) jelenlétében azonban a hidrolízis gyorsan végbemegy. Mivel a szacharóznak, valamint a hidrolízis termékeként keletkező szőlő- és gyümölcscukor elegyének (az „invertcukor”-nak) a fajlagos forgatóképessége különböző nagyságú és ellentétes előjelű (216-1 táblázat), ezért a szacharóz-koncentráció változását a reakcióelegy forgatóképességének mérésével követhetjük. Ha  $\alpha_0$  a szacharózoldat kezdeti forgatóképessége,  $\alpha_\infty$  pedig a teljes hidrolízis során keletkezett invertcukor oldatának forgatóképessége, akkor  $(\alpha_0 - \alpha_\infty)$  arányos a szacharóz kezdeti koncentrációjával ( $c_0$ ):

$$c_0 = b \cdot (\alpha_0 - \alpha_\infty) \quad (216-2)$$

ahol  $b$  egy arányossági tényező. Ha egy tetszőleges  $t$  időpontban az oldat forgatóképessége  $\alpha_t$ , akkor a  $t$  időponthoz tartozó szacharóz-koncentráció ( $c_t$ ) a következőképpen adható meg:

$$c_t = b \cdot (\alpha_t - \alpha_\infty) \quad (216-3)$$

A forgatóképesség-mérés előnye, hogy a spektrofotometriás koncentráció-meghatározáshoz hasonlóan nem jelent beavatkozást a rendszerbe és nem szükséges az időnkénti mintavételezés sem, mert folyamatosan lehet követni a forgatóképesség változását az időben.

Természetesen más módszerek (pl. NMR, UV spektrofotometria) is alkalmazható a szacharóz hidrolízisének követésére.

Az optikai forgatóképesség (optikai aktivitás) egyes anyagoknak az a tulajdonsága, hogy a síkban polarizált fény polarizációs síkját elforgatják. Ha az anyag csak kristályos állapotban aktív, olvadék vagy oldott állapotban nem (ilyen pl. a kvarc), akkor a jelenség oka a kristályszerkezetben van; ha ellenben az aktivitás oldott vagy megolvadt állapotban is megmarad, akkor a forgatóképesség a molekul szerkezet sajátosságára (aszimmetriájára) vezethető vissza. Ez utóbbiakat optikailag aktív anyagoknak nevezzük. Az optikailag aktív anyagoknak két olyan izomerjük létezik, amelyek minden tekintetben megegyező fizikai tulajdonságúak (olvadáspont, forráspont), kivéve a síkban polarizált fényvel és más optikailag aktív anyaggal szembeni viselkedést. Ezek az izomerek egymás tükörképei (enantiomerjei).

Az optikai aktivitás mértékét a fajlagos forgatóképességgel ( $[\alpha]_{\lambda}^T$ ) jellemezzük. Ezen azt a szöveget értjük, amellyel a síkban polarizált  $\lambda$  hullámhosszúságú fény polarizációs síkja elfordul, ha  $T$  hőmérsékleten a kérdéses anyag 1,000 dm vastagságú rétegén áthalad, feltéve, hogy az aktív anyagnak 1,000 g-ja van 1,000 cm<sup>3</sup>-ben jelen. A gyakorlatban a fajlagos forgatóképességet általában 25 °C-ra és 589 nm hullámhosszra (az úgynevezett „nátrium-D spektrumvonal”-ra) szokták megadni:  $[\alpha]_{\text{Na-D}}^{25^{\circ}\text{C}}$ . Néhány szénhidrát fajlagos forgatóképessége megtalálható az 216-1. táblázatban.

#### 216-1. táblázat:

Néhány mono- és diszacharid fajlagos forgatóképessége

Vegyület	$[\alpha]_{\text{Na-D}}^{25^{\circ}\text{C}}$ (°)
$\alpha$ -D-glükóz	+112
D-glükóz ( $\alpha$ és $\beta$ egyensúlyi elegye)	+52,7
$\beta$ -D-fruktóz (furanóz és piranóz egyensúlyi elegye)	-93,0
Szacharóz	+66,5
Invertcukor (D-glükóz és D-fruktóz 1:1 elegye)	-20,2
Maltóz ( $\alpha$ és $\beta$ egyensúlyi elegye)	+136,0
D-mannóz ( $\alpha$ és $\beta$ egyensúlyi elegye)	+14,2
D-galaktóz ( $\alpha$ és $\beta$ egyensúlyi elegye)	+80,5

Egy optikailag aktív anyag oldatának forgatóképessége ( $\alpha$ ) adott hőmérsékleten és hullámhosszon arányos az oldat koncentrációjával ( $c$ ), az oldat rétegvastagságával ( $d$ ) és az anyag fajlagos forgatóképességével ( $[\alpha]_{\lambda}^T$ ):

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^T \cdot \frac{c \cdot d}{100} \quad (216-4)$$

ahol  $d$  (az oldat rétegvastagsága) dm-ben,  $c$  (az oldat koncentrációja) pedig [g/(100 cm<sup>3</sup>)] (azaz vegyes%) egységben értendő.

### Otthon előre elvégzendő feladatok:

- Rajzolja fel a szacharóz, a D-glükóz, valamint a D-fruktóz szerkezetét.
- Ismertesse néhány mondatban a polariméter működési elvét.
- Számítsa ki, hogy milyen tömegű cukrot kell bemérni  $250,0 \text{ cm}^3$  25 vegyes%-os oldat elkészítéséhez. Számítsa ki, hogy milyen koncentrációjú lesz az oldat vegyes%-ban, ha a 25 vegyes%-os oldatot a felére hígítja, majd az így nyert oldatot még tovább hígítja a felére.

## A gyakorlat leírása

### Szükséges anyagok, eszközök:

polariméter nátrium-lámpával  
stopperóra  
vízfürdő  
 $250,00$  és  $100,00 \text{ cm}^3$ -es mérőlombikok  
pipetták, főzőpoharak, Erlenmeyer-lombik  
szilárd szacharóz  
 $6,0 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú sósavoldat

### 1. feladat: Szacharóz fajlagos forgatóképességének meghatározása

Készítsen  $250,00 \text{ cm}^3$ , a gyakorlatvezető által megadott koncentrációjú (vegyes%.) szacharóz-oldatot, majd az így nyert törzsoldat  $50,00 \text{ cm}^3$ -ét hígítsa kétszeresére, és a hígított oldatnak a felét is hígítsa még egyszer kétszeresre. Mérje meg mindhárom szacharózoldat forgatóképességét.

**FIGYELEM:** A polarimétercső megtöltésénél ügyeljen arra, hogy buborék ne maradjon a csőben, mert az mérési pontatlanságot okoz. Ehhez töltsen meg a szájával felfelé lévő csövet „púposan” az oldattal, ezután oldalról csúsztassa rá a lencsét, végül csavarja rá a rögzítőt.

A csövet megtöltés után kívülről öblítse le csapvízzel, majd törölje meg és csak így tegye bele a polariméterbe, hogy a polariméter ne ragadjon a gyakorlat végére a cukortól.

A fajlagos forgatóképesség meghatározásához ábrázolja a mért forgatóképességet a cukoroldat koncentrációjának a függvényében. A kapott pontokra illesszen egy origón átmenő egyenest, majd annak meredekségéből a (216-4) egyenlet alapján (esetünkben  $d = 2,000 \text{ dm}$ ) számolja ki a szacharóz fajlagos forgatóképességét ( $[\alpha]_{\text{Na-D}}^{25^\circ \text{C}}$ ).

## 2. feladat: A szacharóz koncentráció-változásának a követése savkatalizált hidrolízis során

Vizsgálja meg a szacharóz-koncentráció időbeli csökkenését a savkatalizált hidrolízis során. Ehhez mérjen bele egy mérőlombikban  $50,00 \text{ cm}^3$  szacharóztartalmú törzsoldatot, majd a lombikot gyorsan töltse jelig a  $6,0 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú sósavoldattal. Az összekeverés pillanatában indítsa el a stopperórát ( $t = 0$  perc), majd gyorsan töltse meg a polarizátorcsövet (ami egyben a reaktoredény is) buborékmentesen a reakcióeleggyel, és mérje meg az oldat forgatóképességét ( $\alpha_t$ ) az összeöntéstől számított 2., 4., 7., 10., 15., 20., 25., 30. és 40. percben. (Ha nem pontosan ennyi idők eltelté után mér, az nem probléma, de írja fel a ténylegesen eltelt időket, és azokkal számoljon majd.) A mérések között a csövet nem kell kivenni a polariméterből.

Ezután a polarizátorcsőben lévő oldatot egy Erlenmeyer-lombikban egyesítse a reakcióelegy maradékával, és lazán bedugaszolva melegítse vízfürdön  $50\text{-}60 \text{ }^\circ\text{C}$ -on kb. 10 percig. Vigyázzon, hogy az oldat cukortartalma ne karamellizálódjon, vagyis maradjon végig átlátszó, tiszta. Szobahőmérsékletre való hűtés után mérje meg a teljes mértékben hidrolizált elegy forgatóképességét ( $\alpha_\infty$ ). **A végső forgatási érték meghatározásához úgy is eljárhat, hogy a polariméter mintatartó csövét a benne lévő oldattal rövid időre meleg vízbe helyezi, majd lehűlés után méri a forgatást.** (Ez utóbbi mód egyszerűbb, így a gyakorlaton lehetőleg így járjon el.)

Foglalja táblázatba (lásd: 216-2. táblázat) a mért idő-forgatóképesség adatpárokat, valamint az ( $\alpha_t - \alpha_\infty$ ) értékeket. Ábrázolja a szacharóz-koncentrációval arányos ( $\alpha_t - \alpha_\infty$ ) értékeket a reakcióidő ( $t$ ) függvényében.  $t = 0$  percnél természetesen nem lesz mérési adata; az ide írandó forgatóképesség kiszámolásához először számolja ki cukor törzsoldat  $6,0 \text{ mol/dm}^3$ -es HCl-oldattal való összekeverése utáni savas cukoroldat kezdeti cukor-koncentrációját (vegyes%-ban). Ekkor, mivel  $t = 0$  perc, a hidrolízis még egyáltalán nem ment végbe. Ezután az így kapott koncentráció és az 1. feladatban meghatározott  $[\alpha]_{\text{Na-D}}^{25^\circ\text{C}}$  felhasználásával számolja ki, hogy mennyi volt a kiindulási savas cukoroldat forgatóképessége ( $\alpha_0$ ).

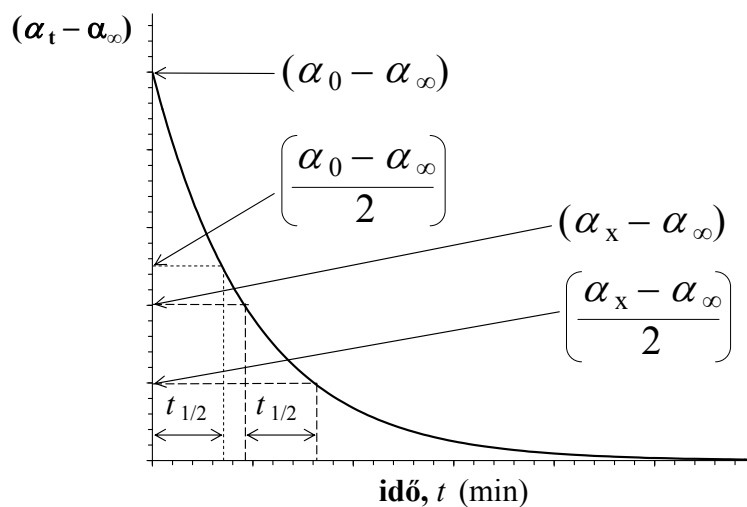
### 216-2. táblázat:

Az oldat forgatóképességének az időbeli változása a savkatalizált hidrolízis során

$t$ (perc)	$\alpha_t$	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$
0,00	$\alpha_0$		
2,0			
...			
40			

A  $(\alpha_t - \alpha_\infty)$  értékeket a reakcióidő ( $t$ ) függvényében ábrázolva egy exponenciális görbét kapunk. A pontokat ívelt görbével kösse össze (216-1. ábra). A felezési időt az  $\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{2}$  értéknél a  $t$  tengellyel húzott párhuzamos (vízszintes) és a kinetikai görbe metszéspontjának  $t$  irányú (függőleges) vetületéből határozza meg.

Határozza meg a felezési időt három másik megfelelően összetartozó  $(\alpha_t - \alpha_\infty) - t$  értékpárokából is, és képezze ezek átlagát. Ügyeljen arra, hogy a számolt értékek milyen mértékegységben értendők.



**216-1. ábra:**

A szacharóz-koncentráció időbeli változása a savkatalizált hidrolízis során

### 3. feladat: A savkatalizált cukorinverzió sebességi együtthatójának és felezési idejének meghatározása

A szacharóz hidrolízisének sebessége híg vizes oldatban a kinetikusan elsőrendű reakciók törvénye szerint számítható, mert a hidrolízisben résztvevő másik reakciópartner, a víz koncentrációja nagy fölöslege miatt gyakorlatilag állandó (a reakció tehát vízre pszeudo-nulladrendű, összességében pedig pszeudo-elsőrendű). A reakcióra így igaz a következő összefüggés:

$$v = -\frac{\Delta[\text{szacharóz}]}{\Delta t} = k \cdot c_t = k \cdot (c_0 - x) \quad (216-5)$$

ahol  $v$  a reakció sebessége,  $k$  az elsőrendű sebességi együttható,  $c_t$  a  $t$  időponthoz tartozó szacharóz-koncentráció,  $c_0$  a kezdeti szacharóz-koncentráció,  $x$  pedig a  $t$  időpontig átalakult szacharóz koncentrációja. A reakcióra jellemző  $k$  sebességi együtthatót az (216-5) egyenlet integrált formájából számíthatjuk ki:

$$\ln \frac{c_0}{c_0 - x} = k \cdot t \quad (216-6)$$

A sebességi együttható ismeretében megadhatjuk a reakció felezési idejét ( $t_{1/2}$ ) is, amely elsőrendű reakciók esetén független a koncentrációtól:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k} \quad (216-7)$$

Az (216-3) és (216-4) egyenletek figyelembevételével (216-6) a következő formára hozható:

$$\ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} = k \cdot t \quad (216-8)$$

vagy

$$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) - k \cdot t \quad (216-9)$$

A sebességi együttható meghatározásához a 216-2. táblázatban kiszámolt  $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$  adatokat kell ábrázolni az idő ( $t$ ) függvényében. A mérési pontokra egy egyenes illeszthető, aminek a meredekségéből meghatározhatjuk a sebességi együtthatót (meredekség =  $-k$ ; lásd: (216-9) egyenlet).

A kapott sebességi együtthatóból a (216-7) egyenlet alapján számolja ki a reakció felezési idejét ( $t_{1/2}$ ), és azt vesse össze az 216-1. ábráról leolvasott értékekkel.

## Ellenőrző kérdések

### Elméleti kérdések:

1. Az optikai forgatóképesség fogalma, szerkezeti okai. A forgatóképesség függése az oldat koncentrációjától és rétegvastagságától.
2. Az optikai forgatóképesség mérése. A polariméterek felépítése, működése.
3. A fajlagos forgatóképesség fogalma. Szacharóz fajlagos forgatóképességének a meghatározása.
4. A szacharóz savkatalizált hidrolízisének reakcióegyenlete, kinetikai leírása. Az elsőrendű sebességi együttható és a felezési idő meghatározása.
5. Elsőrendű kémiai reakciók fogalma, sebességi egyenlete, sebességi együtthatója és felezési ideje.
6. Reakciókinetikai vizsgálatokra alkalmazható módszerek.

### Számítási feladatok:

1. Hány gramm szőlőcukrot tartalmaz  $100,00 \text{ cm}^3$ -enként az az oldat, amelynek  $2,00 \text{ dm}$ -es rétegvastagsága  $15^\circ$ -os forgatóképességet okoz a Na-D vonalán mérve? A szőlőcukor fajlagos forgatóképessége:  $52,7^\circ$ .
2. Számolja ki annak az elsőrendű reakciónak a sebességi együtthatóját, amely során a kiindulási anyag  $60\%$ -a  $10$  perc alatt alakul át termékekké.
3. Mennyi annak az elsőrendű kémiai reakciónak a felezési ideje, amelynek sebességi együtthatója  $0,125 \text{ s}^{-1}$ ?

## 217. Az észterhidrolízis kinetikájának tanulmányozása

**Elvégzendő feladat:** Másodrendű reakció követése mintavételezéssel és a reakció befagyasztásával, a konverzió sav-bázis titrálással történő mérése, valamint a másodrendű sebességi együttható grafikus meghatározása.

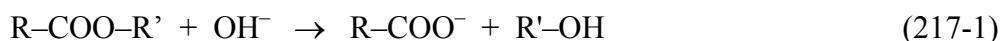
### Irodalom:

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

<http://www.chemguide.co.uk/physical/catalysis/hydrolyse.html>

### Elméleti alapok

Az észterek lúgos hidrolízise (elszappanosítása)...



a kinetikusan másodrendű reakciók törvényszerűségeivel írható le. A másodrendű reakciók sebessége ( $\nu$ ) vagy egy anyag koncentrációjának négyzetével...

$$\nu = -\frac{\Delta c}{\Delta t} = k \cdot c^2 \quad (217-2)$$

vagy két koncentráció szorzatával arányos:

$$\nu = k \cdot c_A \cdot c_B \quad (217-3)$$

Ez utóbbi sebességi egyenletből a másodrendű sebességi együtthatót a következő összefüggéssel adhatjuk meg:

$$k = \frac{1}{(c_{A,0} - c_{B,0})t} \ln \frac{c_{B,0}(c_{A,0} - x)}{c_{A,0}(c_{B,0} - x)} \quad (217-4)$$

ahol  $c_{A,0}$ , illetve  $c_{B,0}$  az  $A$ , illetve a  $B$  reaktáns kezdeti koncentrációja,  $x$  pedig a reakciójuk során  $t$  időpontig elreagált anyag koncentrációja. A (217-4) egyenlet csak akkor érvényes, ha  $c_{A,0} \neq c_{B,0}$ .

Amennyiben  $c = c_{A,0} = c_{B,0}$ , akkor a másodrendű reakciók  $k$  sebességi együtthatója és  $t_{1/2}$  felezési ideje között a következő kapcsolat áll fenn:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot c} \quad (217-5)$$

Az észterek hidrolízise híg oldatban, szobahőmérsékleten kényelmesen tanulmányozható sebességgel megy végbe. A reakció előrehaladása a reaktáns lúg (erős bázis), illetve a keletkező karboxilátion (gyenge bázis) koncentrációjának a mérésével követhető műszeres (konduktometria, pH-metria) vagy klasszikus analitikai módszerrel. A lúg koncentrációját legegyszerűbben sav-bázis titrálással határozhatjuk meg. Mivel a sav-bázis titrálás időigényes, ezért a reakcióelegyből vett mintákban a további reakciót meg kell akadályozni. Ezt a reakció „befagyasztásával” lehet elérni. Egy kémiai reakciót befagyaszthatunk alkalmas fizikai módszerekkel (pl. hűtéssel, alacsony hőmérsékleten ugyanis a reakció sebessége nagyon kicsi lesz) és kémiai módszerekkel is (pl. az észterek lúgos hidrolízise a közeg savanyításával gyakorlatilag megáll).

A sav-bázis titrálások (acidi-alkalimetria) a térfogatós analízis legelterjedtebb válfaját jelentik. A titrálás végpontjában (az ekvivalenciapontban) a vizsgálandó anyag és a mérőoldat kémiai egyenértékű mennyiségei vannak jelen, így a két anyag közötti reakció egyenletének ismeretében az ekvivalenciapont eléréséhez szükséges mérőoldat-térfogatból a meghatározandó anyag koncentrációja kiszámítható.

Savak, illetve bázisok térfogatós analízise alkalmas bázissal, illetve savval való reakciójukon alapszik. A titrálás végpontját az oldat valamely fizikai-kémiai sajátosságának megváltozása jelzi (pl. az oldat vagy a hozzáadott indikátor színének, az oldat elektromos vezetésének, az oldatba merülő elektród potenciáljának, az oldat zavarosságának stb. a változása).

### 217-1. táblázat:

A leggyakrabban használt sav-bázis indikátorok átcsapási tartománya és színváltozása

Indikátor	Átcsapási tartomány (pH)	Színváltozás
metilnarancs	3,1-4,4	vörös ↔ narancs
metilvörös	4,4-6,2	vörös ↔ sárga
lakmusz	5,0-8,0	vörös ↔ kék
fenolftalein	8,2-10,0	színtelen ↔ vörös

Erős savaknak erős bázisokkal történő közömbösítésekor nemhidrolizáló só és víz keletkezik; az ekvivalenciapont  $pH_E = 7,00$  értéknél van, ahol a  $H_3O^+$ - és az  $OH^-$ -ionok koncentrációja megegyezik. A titrálás végpontjának közelében a pH meredeken változik, ezért a végpont jelzésére minden olyan sav-bázis indikátor (217-1. táblázat) alkalmas, amelynek átcsapási tartománya pH 3-10 közé esik.

### Otthon előre elvégzendő feladat:

- Számolja ki a NaOH-oldat kezdeti koncentrációját, miután összeöntötte a  $250,0 \text{ cm}^3$   $0,025 \text{ mol/dm}^3$ -es NaOH-oldatot  $250,0 \text{ cm}^3$  kb.  $1/60 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú észter (etil-acetát vagy metil-acetát) oldatával.

## A gyakorlat leírása

### Szükséges anyagok, eszközök:

vízfürdő  
stopperóra  
észteroldat (etil-acetát vagy metil-acetát)  
NaOH-oldat ( $25 \text{ mmol/dm}^3$ )  
HCl-oldat ( $25 \text{ mmol/dm}^3$ )  
fenolftalein indikátor  
műanyag tál, jégkocka  
mérőlombikok, titrálólombikok  
pipetták, buretta

### 1. feladat: Az észterhidrolízis időbeli követése sav-bázis titrálással

Mérjen ki 8 db. megszámozott,  $200 \text{ cm}^3$ -es lombikba pontosan  $30,00\text{-}30,00 \text{ cm}^3$   $25,0 \text{ mmol/dm}^3$  ( $1/40 \text{ mol/dm}^3$ ) koncentrációjú sósavat, és helyezze a lombikokat jéggel töltött kádba. Ezután öntsön össze egy egyliteres lombikban  $250,0 \text{ cm}^3$   $25,0 \text{ mmol/dm}^3$  koncentrációjú szobahőmérsékletű NaOH-oldatot és  $250,0 \text{ cm}^3$  kb.  $1/60 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú szobahőmérsékletű észtert (etil-acetát vagy metil-acetát vizes oldatát). Az összeöntés/összekeverés pillanatától kezdje el mérni a reakcióidőt ( $t = 0$  perc), majd a reakció különböző időpontjaiban (pl. a 3., 6., 10., 15., 20., 30., 50. percben) vegyen ki a reakcióelegyből pipettával  $50,0\text{-}50,0 \text{ cm}^3$ -t, és folyassa azokat egy-egy lehűtött sósavat tartalmazó lombikba. (A mintavétel pontos időpontja – a  $t$  reakcióidő – legyen az az időpont, amikor a kivett minta fele a pipettából a sósavba folyt.) A lehűtött mintákban a sósav fölöslegét  $25,0 \text{ mmol/dm}^3$ -es NaOH-oldattal titrálja meg fenolftalein indikátor mellett. (Az átmeneti szín min. 20-30 másodpercig maradjon meg.) Jegyezze fel a különböző időpontban vett mintákra fogyott lóg mennyiségét.

## 2. feladat: Az átalakult észter mennyiségének kiszámítása

Az 1. feladat során kapott titrálási adatokból számolja ki az átalakult észter (illetve a NaOH) koncentrációját. A számításhoz vegye figyelembe a következőket:

- A reakcióelegyből vett  $50,0 \text{ cm}^3$  mintában az átalakult észter (illetve NaOH) anyagmennyisége  $n_x$ , és ugyanennyi a keletkezett acetátion anyagmennyisége is (217-1).
- Ha kezdetben a minta  $n_{\text{NaOH}}$  mennyiségű lúgot tartalmazott, akkor a mintavétel időpontjában már csak  $(n_{\text{NaOH}} - n_x)$  mennyiséget tartalmaz.
- Amikor a mintát fölös mennyiségű sósavba folytatja, akkor a sósav egy része semlegesíti a maradék lúgot, másik része az acetátionokkal ecetsavat képez, a többi pedig fölöslegben marad. Ha a sósav eredeti anyagmennyisége  $n_{\text{HCl}}$ , akkor a minta befolyatása után kapott oldat sósavtartalma  $(n_{\text{HCl}} - n_{\text{NaOH}})$  és a keletkezett ecetsav ( $n_x$ ) együttes mennyisége (azaz az oldat teljes savtartalma):

$$n_{\text{sav}} = n_{\text{HCl}} - n_{\text{NaOH}} + n_x \quad (217-6)$$

Ezt a savmennyiséget határozza meg NaOH-oldattal való titrálással. (A (217-6) egyenlet alapján érthető az is, hogy a titrálás végpontjának jelzésére miért fenolftaleint kell használni, és nem metilnarancsot: nekünk ugyanis a teljes savkoncentrációt kell meghatározni – ez változik időről időre –, nem pedig a fölös sósav mennyiségét, az ugyanis minden minta esetén állandó. Ha a titrálás során fogyott lúg anyagmennyisége  $n_f$ , akkor az  $n_f = n_{\text{sav}}$  és a (217-6) egyenlet alapján:

$$n_x = n_f - n_{\text{HCl}} + n_{\text{NaOH}} \quad (217-7)$$

Mivel mind a NaOH-oldat, mind a sósavoldat eredeti koncentrációja  $2,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$  volt, ezért mindkét oldat  $1,00$ - $1,00 \text{ cm}^3$ -e  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}$  anyagmennyiséget tartalmaz. Ha  $V \text{ cm}^3$ -t használ bármelyik oldatból, akkor az ebben a térfogatban levő anyagmennyiséget könnyen kiszámíthatja:

$$n = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mmol/cm}^3 \cdot V \quad (217-8)$$

(217-7) és (217-8) egybevetésével azt kapjuk, hogy:

$$n_x = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mmol/cm}^3 \cdot (V_f - V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}) \quad (217-9)$$

(Ez az egyszerűsítés szigorúan csak akkor érvényes, ha a sav- és a lúgoldat koncentrációja *pontosan* megegyezik.)

Mivel  $n_x$  az  $50,0 \text{ cm}^3$ -es mintában  $t$  időpontig átalakult anyagmennyiség, belőle a  $t$  időpontig bekövetkezett koncentrációváltozás ( $x$ ) a térfogategységre ( $1 \text{ dm}^3$ ) vonatkozó anyagmennyiség változásával adható meg:

$$x = \frac{n_x}{0,050 \text{ dm}^3} \quad (217-10)$$

A mmol mértékegységet mol-ra változtatva és a (217-9) valamint (217-10) egyenleteket összevonva, a keresett koncentrációváltozás:

$$x = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \frac{V_f - V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}}{2} \text{ cm}^{-3} \quad (217-11)$$

Mivel  $V_{\text{HCl}} = 30,0 \text{ cm}^3$ ,  $V_{\text{NaOH}} = 25,0 \text{ cm}^3$  (az  $50,0 \text{ cm}^3$  reakcióelegy eredeti nátrium-hidroxid tartalma), a (217-11) egyenlet a következő formára egyszerűsíthető:

$$x = \frac{V_f - 5 \text{ cm}^3}{2} \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ cm}^{-3} \quad (217-12)$$

ahol  $V_f$  a titrálás során fogyott NaOH mérőoldat térfogata  $\text{cm}^3$ -ben. A párhuzamosan mért idő- $V_f$ , illetve a számolt  $x$  értékeket táblázatban rögzítse.

### 3. feladat: Az észter kiindulási koncentrációjának a meghatározása

Mivel a kísérlethez használt észter kiindulási koncentrációja pontosan nem ismert, ezért azt külön lépésben kell meghatározni. Ezt a következőképpen végezheti el: Az utolsó (7.) minta kivétele után maradt reakcióelegyet 10-15 percig melegítse forrásban lévő vízfürdőn. Melegítés hatására a hidrolízis felgyorsul, és az alkalmazott NaOH-fölösleg az észter teljes mennyiségének átalakulását eredményezi. A lehűtött reakcióelegyből vegyen újabb  $50,0 \text{ cm}^3$  mintát, és folyassa  $30,0 \text{ cm}^3$  lehűtött sósavba, majd a savfölösleget a már ismert módon titrálja meg. A fogyásból a (217-12) egyenlet alapján kiszámolhatja a teljes átalakult észterkoncentrációt, ami megegyezik az észter kiindulási koncentrációjával ( $c_{A,0}$ ).

### 4. feladat: Az észterhidrolízis sebességi együtthatójának meghatározása

Az észter kiindulási koncentrációjának ( $c_{A,0}$ ) meghatározása, az egyes  $t$  időpontokig átalakult koncentrációk ( $x$ ) számítása, valamint a reakcióelegy kiindulási NaOH-koncentrációjának ( $c_{B,0}$ ) a kiszámítása után a (217-4) egyenlet átalakított formája:

$$\ln \frac{c_{B,0}(c_{A,0} - x)}{c_{A,0}(c_{B,0} - x)} = (c_{A,0} - c_{B,0}) \cdot t \cdot k \quad (217-13)$$

Ez alapján grafikusán határozza meg a reakció  $k$  sebességi együtthatóját. Ehhez számolja ki minden egyes vizsgált  $t$  időponthoz a (217-13) egyenlet bal oldalán álló kifejezést, majd az értékek táblázatos rögzítése után ábrázolja azokat az idő függvényében. A mérési pontokra egy egyenes illeszthető, aminek a meredeksége lehet pozitív vagy negatív is (attól függően, hogy  $c_{A,0}$  vagy  $c_{B,0}$  nagyobb-e). Az egyenes meredeksége  $= (c_{A,0} - c_{B,0}) \cdot k$ .

## Ellenőrző kérdések

### Elméleti kérdések:

1. A másodrendű kémiai reakciók fogalma, sebességi egyenlete, sebességi együtthatója és felezési ideje.
2. A reakciósebesség fogalma, a sztöchiometria, a reakció sebességi egyenlet és az egyensúlyi állandó összefüggése.
3. Az ekvivalenciapont jelzésének módszerei. A leggyakrabban használt sav-bázis indikátorok ismertetése.
4. Röviden indokolja meg, hogy miért fenolftalein indikátort használunk az észterhidrolízis vizsgálata során.
5. Reakciók befagyasztása. Milyen fizikai és kémiai módszerekkel lehet az észterhidrolízist befagyasztani?

### Számítási feladatok:

1. Egy ismeretlen koncentrációjú sósavoldat  $20,0 \text{ cm}^3$ -ének titrálásakor az ekvivalenciapontig  $15,0 \text{ cm}^3$   $0,0500 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú NaOH-oldat fogyott. Számolja ki a sósavoldat koncentrációját.
2. Egy észter-NaOH reakcióelegyből vett minta eredetileg  $30,0 \text{ cm}^3$   $0,0100 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú NaOH-oldatot és  $30,0 \text{ cm}^3$  észter-oldatot tartalmazott. A mintát  $50,0 \text{ cm}^3$  ugyancsak  $0,0100 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú sósavoldatba folytatva a savfőlösleg visszatitrálásához  $25,3 \text{ cm}^3$   $0,0100 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú NaOH-oldat volt szükséges fenolftalein indikátor mellett. Számolja ki a reakcióelegyben az átalakult észter koncentrációját.
3. Egy másodrendű kémiai reakcióban  $c_{A,0} = 0,0120 \text{ mol/dm}^3$  és  $c_{B,0} = 0,0100 \text{ mol/dm}^3$  kezdeti koncentrációk esetén a reakció 15. percében az átalakult anyag koncentrációja:  $x = 0,00500 \text{ mol/dm}^3$ . Számolja ki a reakció sebességi együtthatóját.

## 218. Aktiválási energia meghatározása

**Elvégzendő feladat:** Aktiválási energia meghatározása a hexakis(dimetil-szulfoxid)króm(III)-komplex és az etiléndiamin-tetraecetsav reakciójában.

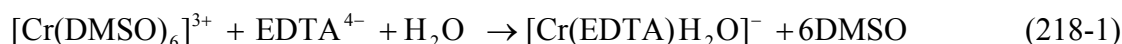
### Irodalom:

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

Dr. Csongor Józsefné, Dr. Horváthné Dr. Csajbók Éva, Dr. Kathó Ágnes: Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlat I. (Bevezetés a fizikai kémiai mérésekbe), 104. gyakorlat  
A jelen jegyzet 210. (spektrofotometria alapjai) és 216. (elsőrendű kinetika) gyakorlatai.

### Elméleti alapok

A hexakis(dimetil-szulfoxid)króm(III)-komplex és az etiléndiamin-tetraecetsav reakcióját tanulmányozzuk 65-85 °C hőmérséklettartományban. A dimetil-szulfoxid ligandumok lassan EDTA ligandumokra cserélődnek, amit az oldat színének halványzöldről élénk lilára történő változása kísér. A reakció sztöchiometriai egyenlete:



A folyamat a vizsgálat körülményei között kinetikailag elsőrendű a króm(III)-kompleyre nézve, tehát a sebességi egyenlet:

$$v = -\frac{d[\text{Cr}(\text{DMSO})_6^{3+}]}{dt} = \frac{d[\text{Cr}(\text{EDTA})\text{H}_2\text{O}^-]}{dt} = -k[\text{Cr}(\text{DMSO})_6^{3+}] \quad (218-2)$$

ahol a szögletes zárójel a pillanatnyi koncentrációt jelöli, és  $k$  az elsőrendű reakció sebességi együtthatója ( $\text{s}^{-1}$ ). Az elsőrendű reakció sebességi egyenletének integrált alakja:

$$\ln \frac{[\text{Cr}(\text{DMSO})_6^{3+}]_0}{[\text{Cr}(\text{DMSO})_6^{3+}]_t} = k \cdot t \quad (218-3)$$

ahol  $[\text{Cr}(\text{DMSO})_6^{3+}]_0$  a komplex kezdeti,  $[\text{Cr}(\text{DMSO})_6^{3+}]_t$  pedig a  $t$  időpontban mérhető koncentrációja.

A fotometriás mérések alapja a **Lambert-Beer-törvény**. Ennek megfelelően az optikailag egynemű és az adott hullámhosszúságú fényt részben elnyelő anyag fényelnyelése a következő összefüggéssel írható le:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon c \cdot d \quad (218-4)$$

ahol  $A$  a sugárzást elnyelő anyag abszorbanciája,  $c$  a koncentrációja,  $d$  a rétegvastagsága,  $I_0$  a beeső,  $I$  pedig az áteresztett fény intenzitása, és  $\varepsilon$  az anyagi minőségre jellemző állandó, az úgynevezett moláris abszorbancia. Mivel adott  $\lambda$  hullámhosszon több részecske is elnyelhet, a mért abszorbancia ezen elnyelések összege, azaz  $k$  komponens esetén:

$$A_\lambda = d \cdot \sum_{k=1}^i \varepsilon_{k\lambda} \cdot c_k \quad (218-5)$$

A reakció előrehaladását úgy követjük, hogy meghatározott időközönként mérjük a reakcióelegy fényelnyelését a termék elnyelési maximumának megfelelő 545 nm hullámhosszon ( $A_t$ ). A kiindulási anyagnak is van elnyelése ezen a hullámhosszon ( $A_0$ ), és a reakció teljes lejátszódása után a fényelnyelés  $A_\infty$ .

Vezessük be a következő jelöléseket:

$\varepsilon_1$  a kiindulási Cr(III)-DMSO-komplex moláris abszorpciós együtthatója,

$\varepsilon_2$  a termék Cr(III)-EDTA-komplex moláris abszorpciós együtthatója,

$c_0$  a kiindulási Cr(III)-komplex kezdeti koncentrációja ( $t = 0$  perc),

$x$  a  $t$  időpontig elreagált kiindulási Cr(III)-komplex koncentrációja,

$(c_0 - x)$  a  $t$  időpontban még jelen levő, el nem reagált kiindulási Cr(III)-komplex koncentrációja.

Az előbbieket felhasználásával:

az oldat fényelnyelése a  $t = 0$  időpontban:  $A_0 = \varepsilon_1 \cdot c_0$ ,

az oldat fényelnyelése a  $t = \infty$  időpontban:  $A_\infty = \varepsilon_2 \cdot c_0$ ,

az oldat fényelnyelése a  $t$  időpontban  $A_t = \varepsilon_1 \cdot (c_0 - x) + \varepsilon_2 \cdot x$ .

Ezekből következik, hogy:

$$\frac{c_0}{c_0 - x} = \frac{A_\infty - A_0}{A_\infty - A_t} \quad (218-6)$$

a (218-3) integrált sebességi egyenlettel összevetve pedig:

$$\ln \frac{c_0}{c_0 - x} = \ln \frac{A_\infty - A_0}{A_\infty - A_t} = k \cdot t \quad (218-7)$$

Átrendezve ugyanez:

$$\ln(A_\infty - A_t) = \ln(A_\infty - A_0) - k \cdot t \quad (218-8)$$

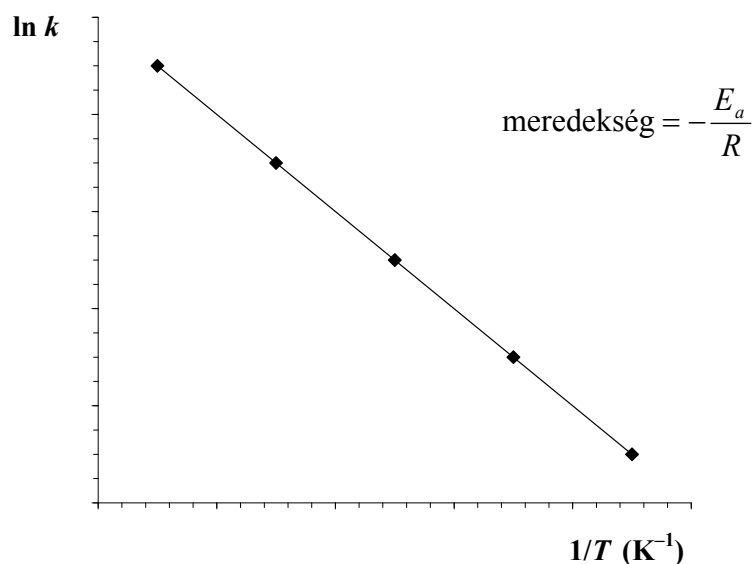
Amennyiben a  $\ln(A_\infty - A_t)$  értékeket ábrázoljuk az idő függvényében, olyan egyenest kell kapnunk, amelynek tengelymetszete  $\ln(A_\infty - A_0)$ , meredeksége pedig  $-k$ , így tehát a sebességi állandó grafikusán meghatározható.

A reakciósebesség hőmérsékletfüggése tulajdonképpen a sebességi állandó hőmérsékletfüggéséből adódik, ezt pedig az Arrhenius nevéhez fűződő tapasztalati egyenlet (Arrhenius-egyenlet) írja le:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad \text{illetve} \quad \ln k = \ln A - \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (218-9)$$

ahol  $A$  az úgynevezett preexponenciális tényező, mértékegysége megegyezik a  $k$  mértékegységével,  $E_a$  az aktiválási energia ( $\text{J mol}^{-1}$ ),  $R$  az egyetemes gázállandó (értéke  $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ),  $T$  az abszolút hőmérséklet (K).

Az  $E_a$  aktiválási energia fontos adata egy reakciónak, segítségével a reakciósebesség adott hőmérsékleten meghatározott értéke tetszés szerinti hőmérsékletre átszámítható. Meghatározásához több különböző hőmérsékleten meg kell határozni a reakció sebességi állandóját, majd az  $\ln k$  értékeket ábrázolva az abszolút hőmérséklet reciproka függvényében, a kapott egyenes meredekségéből az aktiválási energia megkapható (218-1. ábra).



**218-1. ábra:** Aktiválási energia meghatározása grafikusán

### Otthon előre elvégzendő feladatok:

- Számítsa ki hogy mennyi lesz a  $[\text{Cr}(\text{DMSO})_6]^{3+}$  komplex koncentrációja abban az oldatban, amit úgy készítettünk, hogy 0,250 g komplexet  $50,00 \text{ cm}^3$  vízben oldottunk ( $M = 707,8 \text{ g/mol}$ ).
- Számítsa ki mennyi lenne az oldat abszorbanciája 545 nm hullámhosszon, 1,00 cm-es küvettában mérve ha 0,250 g komplexet  $50,0 \text{ cm}^3$  0,05 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú EDTA-oldatban oldjuk és a reakció teljesen végbemenne ( $A_\infty$ ). A  $[\text{Cr}(\text{EDTA})\text{H}_2\text{O}]^-$  komplex moláris abszorpciós koefficiense 545 nm-en  $237 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ . Tekintsük érvényesnek a Lambert-Beer-törvényt.

## A gyakorlat leírása

### Szükséges anyagok, eszközök:

spektrofotométer

küvetta

termosztát

stopperóra

szilárd  $[\text{Cr}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$  komplex

0,05 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú EDTA-oldat

csiszolatos Erlenmeyer-lombikok

pipetták, buretta

### 1. feladat: A kinetikai mérések elvégzése

A reakció szobahőmérsékleten nagyon lassú, ezért 65 és 80 °C közötti hőmérsékleteken követjük. Elsőként állítsa be a termosztátot kb. 65 °C-ra, és fűtse fel. Kapcsolja be a spektrofotométert is, és ismerkedjen meg a kezelésével. Állítsa a hullámhossz skálát 545 nm-re. Ezen a hullámhosszon kíséri a legnagyobb spektrális változás a reakciót.

Mérjen ki mérőpapírra gyorsmérleggel (mg pontossággal) 0,250 g szilárd  $[\text{Cr}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$  komplexet.

Készítsen apróra tört jeget a főzőpohárba, kevés vízzel keverje és állítsa bele a kémcső-küvettát.

Mérjen  $50,0\text{-}50,0 \text{ cm}^3$  0,050 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú EDTA-oldatot az automata burettából egy-egy  $100 \text{ cm}^3$ -es csiszolatos dugóval ellátott Erlenmeyer-lombikba. Helyezze a lombikokat a termosztát fürdőjébe, hogy előtermosztálja őket. Amikor állandósult a termosztát hőmérséklete, olvassa le a hőmérőt és jegyezze fel a pontos hőmérsékletet.

Újabb tíz perc termosztálás után adja hozzá az egyik EDTA-oldathoz az előre kimért szilárd komplexet, gyorsan rázza össze az oldattal és oldódás (kb. 10 másodperc) után indítsa el a stoppert. A reakcióelegyet természetesen tartsa folyamatosan a termosztátban.

3 percenként kb. 3 cm<sup>3</sup>-es mintákat vegyen ki gumipumpettel ellátott pipettával, és nyomja át az előhűtött küvettába. A mintavételt lehetőleg minden esetben egyforma módon végezze. Kb 30 másodperc hűlés után mérje a fényelnyelést. A 218-1. táblázatban jegyezze fel a mintavétel idejét és az abszorbancia értékét, s értelemszerűen töltsse ki a többi rovatot is, miután kiszámította a komplex pontos  $c_0$  bemérési koncentrációját, ebből pedig az  $\varepsilon_2$  ismeretében az  $A_\infty$ -t. A szükséges adatokat ( $\varepsilon_2$ , móltömeg) az 218-1. táblázatnál tüntettük fel. A reakciót kb. 15 percig követve 5 mintát tud venni (1.-5. minták).

**218-1. táblázat:** Adatlap kinetikai mérésekhez

$$M_{\text{komplex}} = 707,8 \text{ g/mol} \qquad m_{\text{komplex}} = \dots\dots \text{ g} \qquad c_0 = \dots\dots \text{ mol/dm}^3$$

$$\varepsilon_2 = 237,0 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3 \text{ cm}^{-1} \qquad A_\infty = \dots\dots\dots \qquad T = \dots\dots\dots \text{K}$$

	$t$ (perc)	$A_t$	$A_\infty - A_t$	$\ln(A_\infty - A_t)$
1.				
2.-4.				
5.				
$k =$				

A mérés befejezése után állítsa a termosztátot az eddiginél 3-4 °C-kal magasabb hőmérsékletre. Amíg beáll az új stabil hőmérséklet, ismét készítsen elő egy szilárd mintát és a kitisztított lombikban egy újabb adag EDTA-t tegyen a termosztátba; szükség esetén pótolja a jeget is. A hőmérséklet stabilizálódása után kb. 10 perccel megkezdheti az újabb kísérletet azzal az EDTA-oldattal, amelyet régebben tett be a termosztátba. A mintavételt és a méréseket az előbbieken leírtak szerint végezzük.

Ismételje meg a mérést még további 3 hőmérsékleten, azaz összesen négy különböző hőmérsékleten mérjen ((1)-(4) sorszámú hőmérsékletek a 218-2. táblázatban), s minden hőmérsékleten 5-5 mintát vegyen (1.-5. minták a 218-1. táblázatokban). 75 °C fölötti hőmérsékleteken a reakció olyan gyors, hogy 2 percenként veheti a mintákat.

A mérés befejeztével állítsa vissza a termosztát hőmérsékletét 65 °C-ra.

## 2. feladat: A kinetikai mérések értékelése

A (218-8) egyenletnek megfelelően ábrázolja milliméterpapíron a  $\ln(A_\infty - A_t)$  értékeket az idő függvényében, mindegyik sorozatot ugyanarra a papírra, de más-más jelöléssel. Illesszen egyeneseket az összetartozó pontokra. Állapítsa meg az egyenesek meredekségét, ezekből adja meg a sebességi állandókat. A mértékegységet se felejtse el.

A kapott  $k$  értékeket vezesse be a 218-2. táblázatba, majd töltsse ki a többi rovatot is.

A (218-9) egyenletnek megfelelően ábrázolja milliméterpapíron a  $\ln k$  értékeket az  $1/T$  függvényében, majd illesszen egyenest a pontokra (lásd: 218-1. ábra). Állapítsa meg az egyenes meredekségét, abból pedig számítsa ki az aktiválási energiát.

A táblázatokat célszerű otthon előre elkészíteni a jegyzőkönyvben, és a gyakorlaton ezekbe írni a mérési eredményeket. A 218-1.táblázatból természetesen minden mérendő hőmérséklethez szükséges egy-egy.

**218-2. táblázat:** A sebességi együttható hőmérsékletfüggése

	$t$ (°C)	$T$ (K)	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$ (K <sup>-1</sup> )	$k$ (perc <sup>-1</sup> )	$\ln k$
(1)					
(2)-(3)					
(4)					

## Ellenőrző kérdések

### Elméleti kérdések:

1. A reakciósebesség fogalma. A reakciósebességet befolyásoló legfontosabb tényezők.
2. Kinetikailag elsőrendű reakciók integrált sebességi egyenlete. Adja meg a benne szereplő szimbólumok jelentését és leggyakrabban használt mértékegységét.
3. Írja fel a sebességi állandó hőmérsékletfüggését kifejező Arrhenius-féle egyenletet. Adja meg a benne szereplő szimbólumok jelentését és leggyakrabban használt mértékegységét.
4. Hogyan határozza meg grafikusan a reakció aktiválási energiáját?
5. A Lambert-Beer-törvény általános alakja. Adja meg a benne szereplő szimbólumok jelentését és leggyakrabban használt mértékegységét.

### Számítási feladatok:

1. Az  $A \rightarrow P$  reakció az  $A$  anyagra nézve kinetikusan elsőrendű folyamat. Mekkora a reakció sebességi állandója a kísérlet hőmérsékletén, ha az  $A$  koncentrációja kezdetben  $0,20 \text{ mol/dm}^3$ , a reakció 12. percében pedig  $0,05 \text{ mol/dm}^3$  volt?
2. A  $B$  anyag bomlásának elsőrendű sebességi állandója  $22 \text{ }^\circ\text{C}$ -on  $k = 0,204 \text{ perc}^{-1}$ . Mennyi idő alatt csökken a  $B$  koncentrációja  $1/10$  részére ezen a hőmérsékleten? Mekkora a reakció felezési ideje?
3. Egy kinetikusan elsőrendű folyamat  $k$  sebességi állandója  $64,8 \text{ }^\circ\text{C}$ -on  $6,04 \cdot 10^{-3} \text{ perc}^{-1}$ ,  $76,4 \text{ }^\circ\text{C}$ -on  $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ perc}^{-1}$  volt. Számítsa ki a folyamat aktiválási energiáját.
4. Egy kinetikusan elsőrendű folyamat aktiválási energiája  $85,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ , sebességi állandója  $55,6 \text{ }^\circ\text{C}$ -on  $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ perc}^{-1}$ . Mekkora a sebességi állandó értéke  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  hőmérsékleten?
5. A hexakisz(dimetil-szulfoxid)-króm(III)-komplex és az etiléndiamin-tetraecetsav reakcióját spektrofotometriásan követjük. A reakcióelegy  $50,0 \text{ cm}^3$ -ébe  $0,252 \text{ g}$  króm(III)-komplexet mérünk be. A termék elnyelési maximumán  $1,00 \text{ cm}$ -es küvettában a kezdeti  $0,050$  abszorbanca  $10 \text{ perc}$  alatt  $0,642$ -re nőtt. Számolja ki a reakció sebességi állandóját, ha tudjuk, hogy a komplex móltömege  $707,8 \text{ g/mol}$ , a termék elnyelési maximumán mért moláris abszorbanciája pedig  $237 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

## 219. A jodid-perszulfát reakció kinetikai vizsgálata

*Elvégzendő feladat: A reaktánsok részrendjének meghatározása jodid-perszulfát reakcióban. A réz(II)-ionok katalizáló hatásának igazolása. A reakció követése Landolt-módszerrel.*

### **Irodalom:**

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

[http://science.csustan.edu/CHEM1112\\_4/Chemical%20Kinetics'/Persulfate.htm](http://science.csustan.edu/CHEM1112_4/Chemical%20Kinetics'/Persulfate.htm)

[http://en.wikipedia.org/wiki/Iodine\\_clock\\_reaction](http://en.wikipedia.org/wiki/Iodine_clock_reaction)

## Elméleti alapok

A reakciósebesség ( $v$ ), azaz az időegység alatt átalakult anyagmennyiség a következőképpen adható meg:

$$v = \pm \frac{\Delta n}{\Delta t} \quad (219-1)$$

A meghatározásának szokásos módszere a kiindulási anyag(ok) vagy a termék(ek) koncentrációjának időbeli követése. Speciális esetben lehetőség van a reakciósebesség más módszerrel, az úgynevezett Landolt-módszerrel történő meghatározására is. A Landolt-módszer lényege, hogy az időegység alatt átalakult anyagmennyiség helyett egy adott (és ismert, a mérésorozatban állandó) anyagmennyiség változásához szükséges időt mérjük.

Ilyenkor a (219-1) egyenletben  $\Delta n$  állandó, azaz a reakciósebesség fordítottan arányos a  $\Delta n$  anyagmennyiség-változáshoz szükséges idővel ( $\Delta t$ ). Egy reakciónak Landolt-módszerrel történő vizsgálata a következő feltételek mellett lehetséges: Találjunk olyan anyagot, amely

- a tanulmányozni kívánt reakció termékei közül valamelyikkel reakcióba lépve, azt a képződésével gyakorlatilag azonos sebességgel elfogyasztja;
- a mérés ideje alatt nem lép reakcióba a tanulmányozni kívánt reakció kiindulási anyagaival és közttermékeivel.

A jodidion oxidációja peroxidiszulfáttal (perszulfáttal):



Ez szobahőmérsékleten egy mérsékelt sebességgel végbemenő redoxireakció. A reakció sebességét meghatározhatjuk pl. a keletkezett jód koncentrációjának spektrofotometriás mérésével, vagy a jodidkoncentráció potenciometriás követésével, de lehetőségünk van a reakciósebesség Landolt-módszerrel történő mérésére is. A tioszulfátion ugyanis nagyon gyorsan redukálja a keletkező jódot:



és a mérés ideje (néhány perc) alatt nem lép reakcióba a peroxidiszulfáttal.

Mivel a (219-3) reakció gyorsabb, mint a vizsgálni kívánt (219-2) reakció, ezért a jód csak a tioszulfát teljes mennyiségének oxidációja után jelenik meg észlelhető koncentrációban. A jód koncentrációjának hirtelen megnövekedését, azaz a tioszulfát elfogyását még pontosabban észlelhetjük, ha kevés keményítőt is teszünk a reakcióelegybe, ez ugyanis a képződő jóddal pillanatszerűen kék színű jód-keményítőt képez. A mért reakcióidőből (Landolt-időből,  $\Delta t$ ) a reakció kezdeti sebességét (azaz a jódképződés kezdeti sebességét,  $v_0$ ) a tioszulfátion koncentrációjának ismeretében számolhatjuk ki, figyelembe véve a (219-3) egyenlet sztöchiometriáját:

$$v_0 = \frac{\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0}{\Delta t} \quad (219-4)$$

A reakciósebességnek a reagáló anyagok koncentrációjától való függését leíró matematikai összefüggést sebességi egyenletnek nevezzük. A jodid-perszulfát reakció sebességi egyenlete egy adott hőmérsékleten a következő általános formában adható meg:

$$v = k[\text{I}^-]^m [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^n \quad (219-5)$$

ahol  $m$ , illetve  $n$  a jodid- és a peroxidiszulfátionokra vonatkozó részrendűség, a szögletes zárójelek a koncentrációkat jelölik.

**Otthon előre elvégzendő feladatok:**

- Számítsa ki a  $[S_2O_8^{2-}]_0$  koncentrációt ( $\text{mol/dm}^3$ ) a 219-1. és a 219-2. táblázatban feltüntetett értékek alapján, és a kapott eredményekkel töltsse ki a 219-1a. és a 219-2a. táblázat megfelelő sorait (lásd: a táblázatok első oszlopa).
- Számítsa ki a 219-1 táblázat alapján a  $\Delta[S_2O_3^{2-}]$  értékeket. Ezeket használja majd fel, amikor a 219-4 egyenlet segítségével kiszámolja a  $v_0$  értékeket.

**A gyakorlat leírása****Szükséges anyagok, eszközök:**

termosztát

stopperórák (ajánlatos több stopper használata)

csiszolatos Erlenmeyer-lombikok

főzőpoharak, pipetták, buretta

0,10  $\text{mol/dm}^3$  koncentrációjú  $K_2S_2O_8$ - és  $K_2SO_4$ -oldat

0,005  $\text{mol/dm}^3$  koncentrációjú  $Na_2S_2O_3$ -oldat

0,20  $\text{mol/dm}^3$  koncentrációjú KI-,  $KNO_3$ - és  $CuSO_4$ -oldat

0,050  $\text{mol/dm}^3$  koncentrációjú EDTA-oldat

2 %-os keményítőoldat

**1. feladat: Jodidionok hatása a reakciósebességre. A jodidionok részrendűségének meghatározása**

A sebességi egyenlet megállapításának fontos lépése az abban szereplő anyagok részrendűségének a meghatározása. Mivel a reaktánsok koncentrációját pontosan csak a reakció kezdeti pillanatában ( $t = 0$  perc) ismerjük, ezért a (219-5) egyenlet alapján történő rendűség-meghatározáshoz a  $t = 0$  időponthoz tartozó kezdeti (maximális) sebességet ( $v_0$ ) kell meghatároznunk. Amennyiben a Landolt-módszernél alkalmazott tioszulfát-koncentráció a reaktánsok koncentrációjához viszonyítva nagyon kicsi (kb. 5 %), akkor az ily módon meghatározott Landolt-időből származtatott reakciósebesség jó közelítéssel azonosnak vehető a reakció kezdeti sebességével. Ennek megfelelően (219-5) a következőképpen módosul:

$$v_0 = k[I^-]_0^m[S_2O_8^{2-}]_0^n \quad (219-6)$$

Ennek az egyenletnek a logaritmizálásával jutunk el ahhoz a formulához, amely alapján a jodidionok, illetve a perszulfácionok  $m$  és  $n$  részrendűségét meghatározhatjuk. Feltéve, hogy a kísérletsorozatban csak a jodidionok kezdeti koncentrációját változtattuk, minden más

(perszulfát-koncentráció, hőmérséklet) állandó marad, a logaritmálás eredménye a következő formában adható meg:

$$\ln v_0 = m \cdot \ln[I^-]_0 + \text{konst.} \quad (219-7)$$

A rendűség meghatározásának ezt a módját, amikor egyszerre csak az egyik anyag kezdeti koncentrációját változtatjuk és meghatározzuk a reakció kezdeti sebességét, a kezdeti sebességek módszerének (vagy más néven van't Hoff-féle módszernek) nevezzük.

Az 1. kísérletsorozatban megvizsgáljuk a jodidionok koncentrációjának a hatását a jodid-perszulfát reakció sebességére: csak a jodidionok kiindulási koncentrációját változtatjuk, a másik reaktáns, a peroxidiszulfátió kiindulási koncentrációja állandó marad. Ugyancsak állandó marad az ionerősség, mert bár csökkentjük az 1-4. sorszámú elegyekben a KI koncentrációját, azonos mennyiségű  $\text{KNO}_3$ -tal pótoljuk a hiányt. A  $0,0500 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú EDTA-oldatot az esetleges nehézfém-szennyeződések maszkírozására adjuk az elegyekhez.

### 1. kísérletsorozat:

**219-1. táblázat:** A reakcióelegyek összetétele a jodidion hatásának vizsgálatához

A kísérlet sorszáma:	1.	2.	3.	4.
desztillált víz ( $\text{cm}^3$ )	8,0	8,0	8,0	8,0
0,050 M EDTA-oldat ( $\text{cm}^3$ )	2,0	2,0	2,0	2,0
0,0050 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -oldat ( $\text{cm}^3$ )	10,0	10,0	10,0	10,0
0,2 % keményítő ( $\text{cm}^3$ )	5,0	5,0	5,0	5,0
0,20 M KI-oldat ( $\text{cm}^3$ )	12,5	9,4	6,3	3,1
0,20 M $\text{KNO}_3$ -oldat ( $\text{cm}^3$ )	—	3,1	6,2	9,4

Négy db.  $100 \text{ cm}^3$ -es Erlenmeyer-lombikba állítsa össze a 219-1. táblázatban feltüntetett reakcióelegyeket. Négy db.  $25 \text{ cm}^3$ -es főzőpohárba bürettából mérjen ki  $12,5$ - $12,5 \text{ cm}^3$   $0,100 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -oldatot. Öntse a  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -oldatokat az összeállított reakcióelegyekhez, és mérje meg a jód-keményítő kék színének megjelenéséig eltelt időt ( $\Delta t$ ). (Ha a kiadott oldatok között nem találja a 0,2 % (m/m)-os keményítőoldatot, a gyakorlat legelején készítse el  $0,2 \text{ g}$  keményítő és  $100 \text{ cm}^3$  desztillált víz felhasználásával óvatos, állandó keverés melletti forralással. A forró oldatot hűtse le szobahőmérsékletre, és így használja fel az oldatok elkészítéséhez.)

A (219-4) egyenlet alapján számolja ki a reakciósebességeket. Állapítsa meg, hogy a jodidionok koncentrációjának növekedése hogyan befolyásolja a reakciósebességet. (A reakcióelegy összterfoga  $50,0 \text{ cm}^3$ .)

Mérési adatait célszerű egy előre elkészíthető, a 219-1a.-hoz hasonló szerkesztésű táblázatban feljegyezni:

**219-1a. táblázat:** A jodidion reakciósebességre gyakorolt hatásának a vizsgálata

A kísérlet sorszáma	$[S_2O_8^{2-}]_0$ (mol/dm <sup>3</sup> )	$[I^-]_0$ (mol/dm <sup>3</sup> )	$\Delta t$ (s)	$v_0$ (M s <sup>-1</sup> )	$\ln v_0$	$\ln[I^-]_0$	$k$
1.							
2.-3.							
4.							

A jodidionok részrendűségének a meghatározásához ábrázolja a kísérletsorozatból kapott kezdeti sebességek logaritmusát ( $\ln v_0$ ) a kezdeti jodidion-koncentráció logaritmusának ( $\ln[I^-]_0$ ) a függvényében. A mérési pontokra illesztett egyenes meredeksége adja meg a keresett  $m$  részrendűséget, és értelmezze a kapott eredményt.

## 2. feladat: Perszulfátionok hatása a reakciósebességre. A perszulfátion részrendűségének meghatározása

Ebben a kísérletsorozatban a jodidionok kezdeti koncentrációja állandó marad és a peroxidiszulfátionok kezdeti koncentrációja változik.

### 2. kísérletsorozat:

**219-2. táblázat:** A reakcióelegy összetétele a perszulfátionok hatásának a tanulmányozásához

Főzőpohár sorszáma:	5.	6.	7.
0,10 M K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> -oldat (cm <sup>3</sup> )	9,4	6,3	3,1
0,10 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -oldat (cm <sup>3</sup> )	3,1	6,2	9,4

Három db. 100 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer-lombikba állítsa össze a 219-1. táblázat 1. sorszámú kísérlete alatt feltüntetett reakcióelegyet, majd mérje be három kisebb főzőpohárba a 219-2. táblázatban feltüntetett anyagokat. Öntse a K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-oldatokat tartalmazó főzőpoharak tartalmát a KI-ot tartalmazó reakcióelegyekhez, és mérje meg a jód-keményítő kék színének megjelenéséig eltelt időt ( $\Delta t$ ). A (219-4) egyenlet alapján számolja ki a reakciósebességeket.

Állapítsa meg, hogy a perszulfátionok koncentrációjának növekedése hogyan befolyásolja a reakciósebességet.

Az 1. feladatban leírt kiértékelési mód értelemszerű módosítása alapján a perszulfátionok részrendűségét a következő egyenletből határozhatjuk meg:

$$\ln v_0 = n \cdot \ln[S_2O_8^{2-}]_0 + \text{konst.} \quad (219-8)$$

Mérési adatait célszerű egy előre elkészíthető, a 219-1a.-hoz hasonló szerkesztésű táblázatban feljegyezni:

**219-2a. táblázat:** A jodidion reakciósebességre gyakorolt hatásának a vizsgálata

A kísérlet sorszáma	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ (mol/dm <sup>3</sup> )	$[\text{I}^-]_0$ (mol/dm <sup>3</sup> )	$\Delta t$ (s)	$v_0$ (M s <sup>-1</sup> )	$\ln v_0$	$\ln[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$	$k$
1.							
5.-6.							
7.							

Ábrázolja az 1. feladat 1. kísérletében, valamint a 2. kísérletsorozatban kapott kezdeti sebességek logaritmusát ( $\ln v_0$ ) a peroxidiszulfácion kezdeti koncentrációjának logaritmusára függvényében ( $\ln[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ ), és a mérési pontokra illesztett egyenes meredeksége a keresett  $n$  részrendűséget fogja adni. Kerekítse mindkét reaktáns részrendűségét egész számra. A két részrendűség ( $m$  és  $n$ ) ismeretében adja meg a reakció sebességi egyenletét.

### 3. feladat: A sebességi együttható meghatározása

A (219-4) és a (219-6) egyenlet egyaránt a reakciósebességet fejezi ki. A két egyenlet összevonása révén kifejezhető a sebességi együttható ( $k$ ). Számolja ki a 219-1. táblázat és a 219-2. táblázat szerint összeállított elegyekben mért sebességi együtthatókat, majd írja be azokat a megfelelő táblázatok utolsó oszlopaiba. Adja meg  $k$  átlagértékét és a mértékegységét is.

### 4. feladat: Katalizátor hatása a reakció sebességére

A jodid–perszulfát reakció alkalmas a katalízis tanulmányozására is, mert a reakciót több átmenetifémion (pl. a  $\text{Cu}^{2+}$ -ion is) katalizálja.

Három 100 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer-lombikba állítsa össze a 219-3. táblázatban feltüntetett reakcióelegyeket. Bürettából mérjen ki 12,5-12,5 cm<sup>3</sup> 0,10 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -oldatot három 25 cm<sup>3</sup>-es főzőpohárba. Öntse a  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -oldatokat az összeállított reakcióelegyekhez, és mérje meg a jód-keményítő kék színének megjelenéséig eltelt időt ( $\Delta t$ ). Számolja ki a kezdeti sebességeket és határozza meg a réz(II)-ion rendűségét. Figyelembe véve az 1. kísérletsor eredményét is, értelmezze a  $\text{CuSO}_4$  hatását.

**219-3. táblázat:** A reakcióelegyek összetétele a katalizátor vizsgálatához

A kísérlet sorszáma:	8.	9.	10.
desztillált víz (cm <sup>3</sup> )	9,9	9,8	9,7
0,0050 M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -oldat (cm <sup>3</sup> )	10,0	10,0	10,0
0,2 % keményítő (cm <sup>3</sup> )	5,0	5,0	5,0
0,20 M KI-oldat (cm <sup>3</sup> )	12,5	12,5	12,5
0,01 M CuSO <sub>4</sub> -oldat (cm <sup>3</sup> )	0,1	0,2	0,3

### 5. feladat: A maszkírozás tanulmányozása

A jodid-perszulfát reakció alkalmas a maszkírozás (álcázás) tanulmányozására is. A katalizátort is tartalmazó reakcióelegyhez EDTA-oldatot adva a kelátképző (EDTA) a fémionnal katalitikusan inaktív komplexet képez, ezáltal csökkentve a katalizátor hatékonyságát.

Állítsa össze a 219-3. táblázatból a 8. és a 10. elegyet azzal a módosítással, hogy a hozzáadott desztillált víz mennyiségét mindkét esetben csökkentse 5 cm<sup>3</sup>-rel, és ugyanakkor adjon az elegyekhez 5,0-5,0 cm<sup>3</sup> 0,050 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú EDTA-oldatot. Vesse össze a Landolt-időket a 4. feladatban mértekkel, és fogalmazza meg az álcázás lényegét.

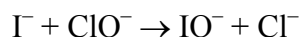
## Ellenőrző kérdések

### Elméleti kérdések:

1. A reakciósebesség fogalma. A reakciósebességet befolyásoló legfontosabb tényezők.
2. A reakciósebesség Landolt-módszerrel történő meghatározásának lényege.
3. A jodid-perszulfát reakció sztöchiometriai egyenlete, valamint sebességének a meghatározása Landolt-módszerrel.
4. A jodidionok és a perszulfátionok részrendűségének a meghatározása
5. Katalizátor és maszkírozás fogalma.

### Számítási feladatok:

1. Mennyi a peroxidiszulfátion kezdeti koncentrációja abban a reakcióelegyben, amelyet 10,0 cm<sup>3</sup> vízből, 10,0 cm<sup>3</sup> 0,0050 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ből, 5,0 cm<sup>3</sup> 0,2 %-os keményítőoldatból, 12,5 cm<sup>3</sup> 0,2 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú KI-oldatból, 9,4 cm<sup>3</sup> 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-oldatból és 3,1 cm<sup>3</sup> 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-oldatból állítottunk össze?
2. Mennyi a reakció kezdeti sebessége abban a reakcióelegyben, amelyet 10,0 cm<sup>3</sup> vízből, 10,0 cm<sup>3</sup> 0,0050 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-oldatból, 5,0 cm<sup>3</sup> 0,2 %-os keményítőoldatból, 12,5 cm<sup>3</sup> KI-oldatból, 9,4 cm<sup>3</sup> 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-oldatból és 3,1 cm<sup>3</sup> 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-oldatból állítottunk össze? A mért Landolt-idő: 65 s.
3. Lúgos, vizes oldatban a hipoklorit ion hipojodidionná oxidálja a jodidiont:



A következő táblázatban lévő kinetikai mérések eredményei alapján állapítsa meg a reakció sebességi egyenletét.

[I <sup>-</sup> ] <sub>0</sub> (mol/dm <sup>3</sup> )	[ClO <sup>-</sup> ] <sub>0</sub> (mol/dm <sup>3</sup> )	[OH <sup>-</sup> ] <sub>0</sub> (mol/dm <sup>3</sup> )	v <sub>0</sub> (M s <sup>-1</sup> )
0,010	0,010	0,010	6,1·10 <sup>-4</sup>
0,020	0,010	0,010	12,2·10 <sup>-4</sup>
0,010	0,020	0,010	12,2·10 <sup>-4</sup>
0,010	0,010	0,020	3,0·10 <sup>-4</sup>

