



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

Oktatási segédanyag

Készítette:

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

Debreceni Egyetem
Tudományegyetemi Karok
Fizikai Kémiai Tanszék

DEBRECENI EGYETEM
TUDOMÁNYEGYETEMI KAROK
FIZIKAI KÉMIAI TANSZÉK

FIZIKAI KÉMIA
LABORATÓRIUMI GYAKORLAT I.

Bevezetés a fizikai kémiai mérésekbe

Egyetemi jegyzet

Készítette
DR. CSONGOR JÓZSEFNÉ
DR. HORVÁTHNÉ DR. CSAJBÓK ÉVA
DR. KATHÓ ÁGNES

Debreceni Egyetemi Kiadó
Debrecen University Press
2010

Lektor:
DR. HAJÓSNÉ DR. SZIKSZAY ÉVA

ISBN 978 963 473 316 4

© 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
10-387

Tartalomjegyzék

Előszó	1
Bevezetés.....	2
Általános tudnivalók	3
101. Sűrűségmérés piknométerrel	8
Elméleti alapok.....	8
Kísérleti útmutató	10
Függelék	13
Ellenőrző kérdések	15
102. Kalorimetria	16
Elméleti alapok.....	16
Kísérleti útmutató	21
Függelék	26
Ellenőrző kérdések	28
103. Elektrolitok vezetése	29
Elméleti alapok.....	29
Kísérleti útmutató	34
Függelék	37
Ellenőrző kérdések	38
104. Spektrofotometria	39
Elméleti alapok.....	39
Kísérleti útmutató	45
Függelék	47
Ellenőrző kérdések	49
105. Gázvolumetria	50
Elméleti alapok.....	50
Kísérleti útmutató	54
Függelék	57
Ellenőrző kérdések	59
106. Sav-bázis titrálás	60
Elméleti alapok.....	60
Kísérleti útmutató	68
Függelék	71
Ellenőrző kérdések	72

107. Lehülési görbék tanulmányozása	73
Elméleti alapok.....	73
Kísérleti útmutató	77
Függelék	80
Ellenőrző kérdések	81
108. Elektrolízis	82
Elméleti alapok.....	82
Kísérleti útmutató	86
Függelék	90
Ellenőrző kérdések	91
109. Polarimetria	93
Elméleti alapok.....	93
Kísérleti útmutató	97
Függelék	100
Ellenőrző kérdések	102
110. Elsőfajú elektródok tanulmányozása	104
Elméleti alapok.....	104
Kísérleti útmutató	107
Függelék	110
Ellenőrző kérdések	111
111. Refraktometria és viszkozimetria.....	112
Elméleti alapok.....	112
Kísérleti útmutató	118
Függelék	120
Ellenőrző kérdések	122
112. Oldási entalpia meghatározása.....	123
Elméleti alapok.....	123
Kísérleti útmutató	126
Függelék	128
Ellenőrző kérdések	130
113. Redoxielektrodok tanulmányozása	131
Elméleti alapok.....	131
Kísérleti útmutató	134
Függelék	136
Ellenőrző kérdések	137

114. Konduktometriás titrálás	138
Elméleti alapok.....	138
Kísérleti útmutató	140
Függelék	143
Ellenőrző kérdések	144
115. Reakció időbeli követése	145
Elméleti alapok.....	145
Kísérleti útmutató	147
Függelék	150
Ellenőrző kérdések	151
116. Pufferhatás vizsgálata.....	152
Elméleti alapok.....	152
Kísérleti útmutató	155
Függelék	158
Ellenőrző kérdések	160
117. A korrózió elektrokémiai vizsgálata.....	161
Elméleti alapok.....	161
Kísérleti útmutató	164
Függelék	168
Ellenőrző kérdések	169
118. Desztilláció	170
Elméleti alapok.....	170
Kísérleti útmutató	173
Függelék	175
Ellenőrző kérdések	177
Felhasznált irodalom.....	178

Előszó

A 90-es évek elején vetődött fel tanszékünkön, hogy a fizikai kémiai állandók meghatározását, a fizikai kémiai összefüggések saját kísérleti adatok alapján történő felismerését megkönnyítené, ha a hallgatók az e feladatokra irányuló mérési sorozatok elkezdésekor már tisztában lennének az adott módszer alapjaival. Erre szolgált a jelen jegyzet 1994-ben megírt, házi sokszorosítással terjesztett elődje, mely az alapvető mérési technikákat foglalta össze a vegyészek „Bevezetés a fizikai kémiai mérésekbe” c. választható kurzusára. A tansegédlet jól szolgált a Debreceni Egyetemen éppen tíz éve elindult orvosdiagnosztikus laboratóriumi analitikus (ODLA) főiskolai szak oktatásában is.

A kétszintű egyetemi képzésben a BSc-t végző (kémia, ODLA, környezettan analitikus szakirány) valamint a gyógyszerészhallgatók számára kötelező lett ez a tárgy, ami a segédanyag kibővítését valamint jegyzet formájában való megjelenését igényelte. Ennek megformálását számos tanáccsal segítették a DE Fizikai Kémiai Tanszék oktatói és kutatói. Elméleti és gyakorlati segítségükért hálával tartozunk.

Külön köszönet illeti Dr. Ósz Katalin egyetemi adjunktust a jegyzet szerkesztése során nyújtott önzetlen segítségéért. Nagyon hálásak vagyunk Dr. Hajósné Dr. Szikszay Éva lektornak a jegyzet gyors és igen alapos átnézéséért, valamint a kötelezettségén túlmutató, értékes megjegyzéseiért.

Debrecen, 2008. november 10.

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

Bevezetés

A Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlat I. (Bevezetés a fizikai kémiai mérésekbe) című gyakorlaton a hallgatók olyan mérési módszerekkel ismerkedhetnek meg, amelyek a kémiai laboratóriumokon túl pl. biokémiai, biológiai, klinikai, környezetvédelmi laboratóriumokban is elterjedten felhasználásra kerülnek (kalorimetria, pH-potenciometria, konduktometria, fotometria).

A félév során elvégzendő gyakorlatokat és azok sorrendjét a gyakorlatvezetők jelölik ki. A hallgatók önálló munkát végeznek, melyre otthon az elméleti ismeretek elsajátításával/átismétlésével, a mérési jegyzőkönyv előkészítésével, az otthon elvégzendő feladatok megoldásával, jegyzőkönyvben feltüntetésével készülnek fel. Az „Általános tudnivalók” c. fejezetben összefoglaljuk mindazokat az ismereteket, amelyek szükségesek egy jó mérési jegyzőkönyv elkészítéséhez.

Felkészültségüket a gyakorlat elején 15 perces írásbeli beszámolóval ellenőrizzük. Olyan ismeretekre is irányulhat kérdés, melyeket az „Általános tudnivalók” c. fejezetben írtunk le (értékes jegyek megadása, egyenes paramétereinek meghatározása stb.). Az egyes gyakorlatok elméleti háttérét felidéző kérdések megválaszolásával valamint a gyakorlat során előforduló számításokhoz hasonló feladatok megoldásával a hallgatók ellenőrizhetik felkészültségüket.

A hallgatók munkájukat önállóan elkészített mérési jegyzőkönyvben dokumentálják, és azt a gyakorlat végén az oktatójuknak átadják. Valamennyi gyakorlat leírása a mérési feladat rövid leírásával kezdődik, majd a mérési módszer ismertetésével folytatódik. Ezután feladatokra lebontva következik a mérés leírása. A jegyzőkönyv lényeges részét képezi az egyes feladatok során elvégzett munka és a kapott eredmény tömör értékelése (diszkusszió). Ennek elkészítéséhez néhány szempontot minden gyakorlat leírásánál felsoroltunk. Minden gyakorlat végén függeléként megtalálhatóak azok a táblázatok, amelyek segítik a kapott mérési és számítási eredmények áttekinthető rögzítését.

Eredményes munkát kívánunk!

Általános tudnivalók

A fizikai-kémiai méréseket összetettségük miatt csak igen alapos felkészüléssel, jól szervezett, tempós munkavégzéssel lehet elvégezni.

Az elvégzett mérésről részletes, oldalszámozott jegyzőkönyvet kell készíteni. Az otthoni felkészüléshez hozzátartozik, hogy az elméleti ismeretek elsajátításán/átismétlésén kívül a jegyzőkönyvet is előkészítsük olyan formában, hogy egy szakértő olvasó világos képet kaphasson a feladatról. Az otthon előkészített jegyzőkönyv jól áttekinthető módon tartalmazza a következőket:

- A mérés címe és időpontja
- A mérést végző neve (évfolyama, szakja)
- A mérési feladat rövid (egy-két mondatos) összefoglalása
- A mérés elvi alapjainak rövid (egy-két oldalas) összefoglalása
- Az otthon elvégzendő feladatok és azok megoldásai
- A mérés menete (az egyes feladatoknál felhasználásra kerülő összefüggésekkel, az alkalmazott jelölések, rövidítések meghatározásával, a szükséges táblázatok és grafikonok tervével együtt)

Ügyeljünk arra, hogy elegendő helyet hagyjunk a gyakorlaton feljegyzésre kerülő mérési adatoknak, számításoknak, és legyen nálunk a szükséges grafikonoknak megfelelő számú milliméterpapír.

A gyakorlat során *minden mérési adatot kötelező közvetlenül a jegyzőkönybe feljegyezni*, és minden esetben fel kell tüntetni a mértékegységet is. Ennek elősegítését szolgáló, az egyes gyakorlatok „Függelék”-ében található táblázatokat otthon kell elkészíteni! Szerepeljen a jegyzőkönyvben minden számítás is, amit elvégzünk. A kiértékeléshez szükséges grafikonokon minden esetben tüntessük fel a tengelyeken szereplő mennyiségeket (mértékegységgel) és a megfelelő tengelybeosztást.

A jegyzőkönyv lényeges része az egyes feladatok során elvégzett munka és a kapott eredmény tömör értékelése (diskusszió). Segítségül néhány kérdést is feltettünk, melyekre egész mondatos, önmagukban is értelmes válaszokat várunk. Természetesen, számítunk a hallgató önálló gondolataira is. A diskusszióban szerepeltessük a gyakorlat során előforduló, mérésünket befolyásoló, említésre érdemes eseményeket (pl. áramkimaradás).

A gyakorlat eredményes elvégzéséhez szükséges egyéb ismereteket az alábbiakban röviden összefoglaljuk.

1. Mérési adatok megadása, a számolások során alkalmazott kerekítések

A mérési adatok megadása során figyelembe kell vennünk azok pontosságát, megbízhatóságát. Az adatok pontosságát számértékük értékes számjegyeivel fejezzük ki, minél több értékes jeggyel adunk meg egy adatot, az annál pontosabbnak számít. Értékes számjegynek minősül az adott számérték normál alakjában a decimális rész. Pl. 0,021 normál alakja $2,1 \cdot 10^{-2}$, a decimális rész 2 értékes számjegyet tartalmaz.

A mérési adatokat azonban mindig csak annyi értékes számjeggyel adhatjuk meg, amennyi valóban következik a mérés pontosságából. Pl. tömeget táramérlegesen század gramm, a digitális gyorsmérlegesen ezred gramm, analitikai mérlegesen tízezred gramm pontossággal mérhetünk.

A számolások során a mérési adatok pontosságához illeszkedő ésszerű kerekítéseket kell alkalmazni. Általános szabály, hogy az eredmény nem lehet pontosabb, mint azok az adatok, amelyekből azt számítottuk. A számolások során kapott eredmény pontosságát nemcsak a kiindulási adatok pontossága, hanem az azokkal végzett műveletek is befolyásolják.

Szorzásnál vagy osztásnál az eredményben csak annyi értékes jegyet tartunk meg, amennyi a legkevesebb értékes jegyet tartalmazó mért adatban van. Az így megadott eredmény utolsó értékes jegyét a kerekítés szabályainak megfelelően képezzük. Pl. $12,7$ megszorozva $11,22$ -vel a számológép által megadott végeredmény szerint $142,494$. A legkevesebb értékes jegy három a $12,7$ -ben. Így az eredményt is három értékes jegyig adjuk meg: $12,7 \cdot 11,22 = 142$.

Összeadásnál vagy kivonásnál csak annyi számjegyet adunk meg a tizedesvessző után, amennyi annak a számnak van, amely a tizedesvessző után a legrövidebb. Az így megadott eredmény utolsó értékes jegyét a kerekítés szabályainak megfelelően képezzük. Pl. $5,41 - 0,398$ a számológép által megadott végeredmény szerint $5,012$. Mivel $5,41$ csak két jegyet tartalmaz a tizedesvessző után, a végeredményt is két jeggyel adjuk meg a tizedesvessző után: $5,41 - 0,398 = 5,01$.

2. Mértékegységek

Mind a mérési adatok megadásánál, mind a velük végzett számításoknál rendkívül fontos a mértékegységek feltüntetése és helyes használata. A megadott egyenletek és számítások csak akkor alkalmazhatóak, ha a szereplő mennyiségek a megfelelő mértékegységekkel szerepelnek. Pl. ha az Arrhenius-egyenletben a hőmérsékletet nem Kelvinben, hanem Celsius fokban adjuk meg, hibás eredményt kapunk.

Ha nagyon kis vagy nagyon nagy számokkal kell dolgoznunk, akkor a megfelelő mértékegységeket előtagokkal látjuk el. A 10 valamely hatványával való szorzást jelölő betűket és azok jelentését az A-1. táblázatban foglaltuk össze.

A-1. táblázat: Előtagok az SI-rendszerben

előtag	előtag jele	alapszorzó
piko-	p	10^{-12}
nano-	n	10^{-9}
mikro-	μ	10^{-6}
milli-	m	10^{-3}
kilo-	k	10^3
mega-	M	10^6
giga-	G	10^9
tera	T	10^{12}

3. Egyenesillesztés, valamint az egyenes meredekségének és tengelymetszetének a meghatározása

A kísérleti munka során gyakran kell a mérési adatokra legjobban illeszkedő egyenes egyenletét megadni. Sok számítógépes programmal (Excel, Origin, Matlab) a legkisebb négyzetek elve alapján illeszthető egyenes. Ennek lényege, hogy minimalizáljuk a mérési pontok és az illesztett egyenes megfelelő pontjai közötti eltérés négyzetösszegét.

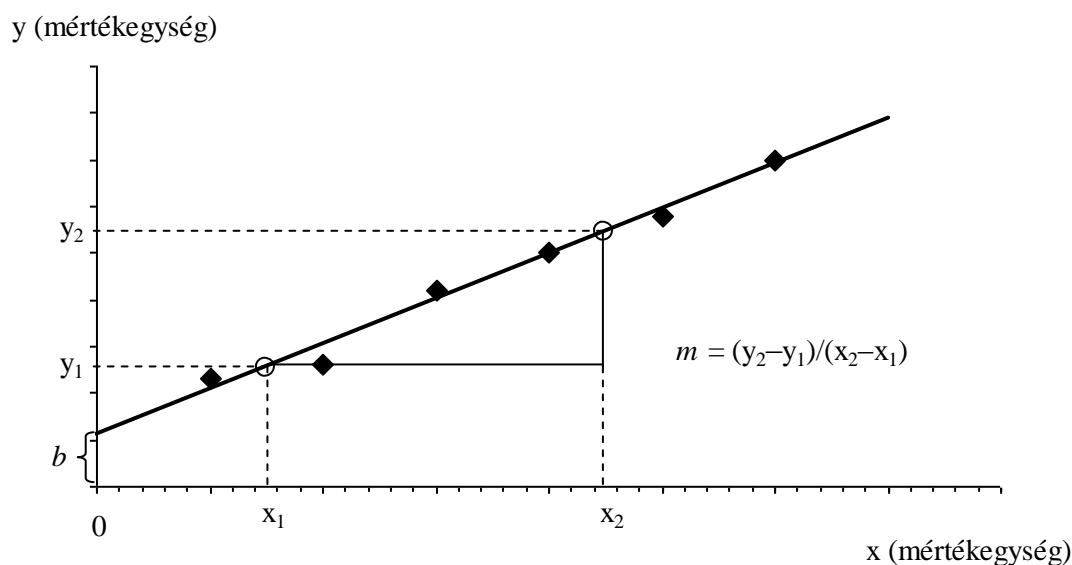
Számítógéppel való illesztés hiányában jól használható a mérési pontok két csoportra való osztásának módszere. Ennek lényege, hogy a mérési pontokat két (lehetőleg azonos számú elemet tartalmazó) csoportra osztjuk, majd kiszámoljuk a mérési pontok átlagát (súlypontját), és ezekre illesztjük az egyenest. Amennyiben tudjuk, hogy az egyenesnek az origóból kell indulnia, úgy az origót kötjük össze a mérési pontok súlypontjával. Ha az origó ábrázolása nem lényeges, és a mérési pontok távol esnek a (0,0) ponttól, az origót nem szükséges a grafikonon feltüntetni.

Gyors, kényelmes, de szubjektivitása miatt gyakran pontatlan a megfelelően ábrázolt mérési pontok összekötése „szemre” meghúzott egyenessel. Mivel a gyakorlaton elsősorban ezt alkalmazzuk, érdemes néhány, a pontosságot befolyásoló szempontot kiemelni. Fontos, hogy a milliméterpapíron a mérési pontok mindegyike szerepeljen, és azok a milliméterpapír területén minél egyenletesebben helyezkedjenek el. Ezért rendkívül fontos a megfelelő tengelybeosztás elkészítése. Ha tudjuk, hogy origóból kiinduló egyenest kell kapnunk, az origó mindenképp szerepeljen a grafikonon, és a (0,0) pontot egyenesillesztéskor is vegyük figyelembe!

Az egyenes egyenletének általános alakja $y = m \cdot x + b$, ahol m a meredekség (vagy más néven az egyenes iránytangense), b pedig a tengelymetszet. Az egyenes meredekségét a

következésképpen határozhatjuk meg (A-1. ábra): kijelölünk két, lehetőleg egymástól távol eső pontot az egyenesen (fontos, hogy az egyenes két pontja legyen és nem feltétlenül mérési pont!). Olvassuk le a pontok koordinátáit $(x_1, y_1; x_2, y_2)$. Számoljuk ki az egyenes meredekségét az A-1. ábrán látható képlet alapján.

Az egyenes tengelymetszetét az $x = 0$ pontban leolvasott y értékből adhatjuk meg. Amennyiben ez nem lehetséges, akkor az egyenes egy adott pontjára az egyenes egyenletéből, a meredekség ismeretében kiszámíthatjuk $(b = y - m \cdot x)$.



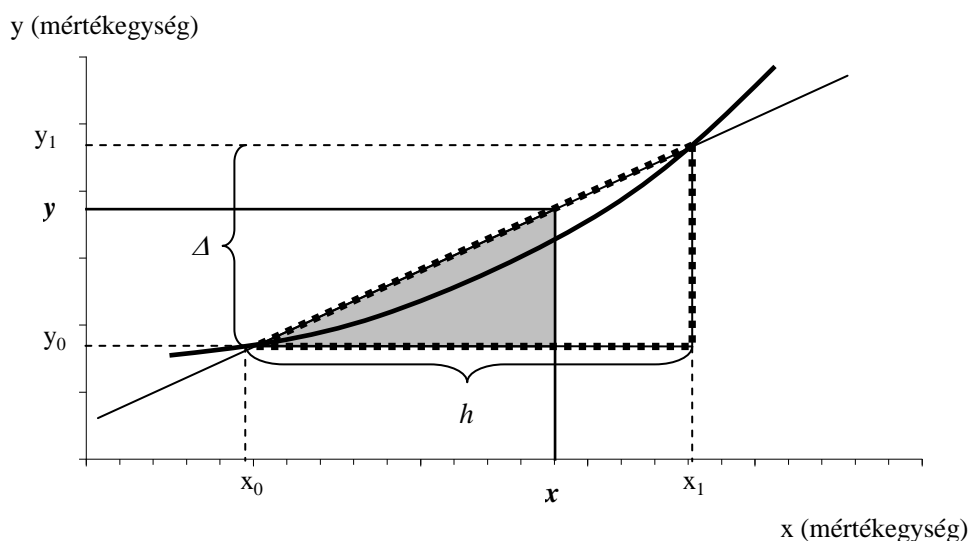
A-1. ábra: Egyenes meredekségének és tengelymetszetének meghatározása

Lineáris interpoláció

Lineáris interpolációt használunk táblázatban megadott függvények közbülső értékeinek meghatározásához. A végzendő gyakorlatok egyikében pl. olyan táblázatot kell használni, amely különböző összetételű víz-metanol elegyek sűrűségét tünteti fel. A feladatban ismeretlen összetételű elegy sűrűségét kell meghatározni, és az elegy metanol tartalmát kell megállapítani a táblázat alapján.

Előfordul, hogy a mért sűrűséggel pontosan egyező adat nem található a táblázatban. Ekkor a szomszédos adatok felhasználásával ún. lineáris interpolációt célszerű alkalmazni. Bár a sűrűség-összetétel összefüggés általában nem lineáris, nem követünk el nagy hibát, ha a táblázatban megadott adatok között lineáris összefüggést tételezünk fel.

Az A-2. ábrán látható vastagabb görbe vonal egy adott tartományon belül a sűrűség-összetétel összefüggést írja le, amit az adott tartományon belül lineárisan (a két pontot összekötő egyenessel) közelítünk.



A-2. ábra: Lineáris interpoláció

Ismerjük az x értéket (sűrűség), és keressük a hozzá tartozó y (összetétel) értékét. A táblázatból kikeressük a két szomszédos adatpárt: $(x_0; y_0)$ a kisebbik és $(x_1; y_1)$ a nagyobbik értékű szomszéd. Képezzük az értékek különbségeit:

$$h = x_1 - x_0; \Delta = y_1 - y_0 \quad (\text{A-1})$$

Az A-2. ábrán látható, hogy a szürke és a pontozott vonallal jelzett háromszög hasonló háromszögek, így a megfelelő oldalak hossza is arányos. Az arányosságok alapján a közbülső érték kiszámolható:

$$\frac{y - y_0}{x - x_0} = \frac{\Delta}{h} \quad (\text{A-2})$$

Ez alapján a táblázatban nem található adathoz (x sűrűséghez) tartozó ismeretlen mennyiség (y összetétel) kiszámolható:

$$y = y_0 + \frac{(x - x_0) \cdot \Delta}{h} \quad (\text{A-3})$$

Az új, számolt értéket is csak ugyanolyan pontossággal szabad megadni, mint amilyen a táblázat adataira jellemző (a kiszámolt függvényérték utolsó számjegye is annyira lesz bizonytalan, mint a táblázatos értékek adata).

A lineáris interpoláció hibáját is meghatározhatjuk. Válasszunk ki egy adatpárt (x, y) a táblázatból. A szomszédos adatpárok segítségével lineáris interpolációval számítsuk ki az x értékhez tartozó y' közelített értéket. A hibát a tényleges y és a számított y' különbsége adja meg.

101. Sűrűségmérés piknométerrel (Oldószerkelet összetételének meghatározása)

Feladat: A gyakorlat során két különböző oldószer kivánt mennyiségeinek összemérésével pontosan ismert összetételű folyadékelegyet készítünk. Piknométeres módszerrel mérjük ezek, ill. a tiszta oldószerek, valamint egy ismeretlen összetételű elegy sűrűségét. A kapott adatokból készített sűrűség – összetétel grafikonról leolvassuk a mért sűrűségnek megfelelő ismeretlen összetételt.

Elméleti alapok

Abszolút sűrűsége (ρ) a térfogategységnyi anyag tömegét értjük:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (101-1)$$

ahol m a V térfogatú anyag tömege. A gyakorlatban a folyadékok sűrűségét g/cm^3 , gázokét g/dm^3 egységben szokták megadni, de az SI mértékegység: kg/m^3 .

A relatív sűrűség (ρ_{rel}) két anyag abszolút sűrűségének hányadosa, ennek megfelelően mértékegység nélküli viszonyszám. Két azonos térfogatú anyag esetén ρ_{rel} tömegeik hányadosaként is megadható, mert egyenlő térfogatban levő tömegeik úgy aránylanak egymáshoz, mint az abszolút sűrűségeik. Mivel azonos állapotú gázok egyenlő térfogatai egyenlő anyagmennyiségű gázt tartalmaznak, ebből következően két azonos állapotú gáz relatív sűrűsége megadható moláris tömegük hányadosaként is.

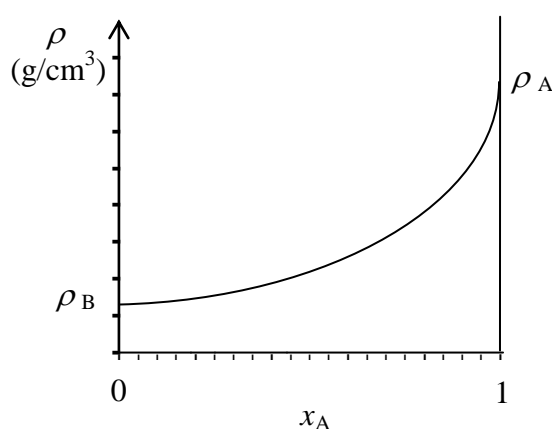
$$\rho_{\text{rel}} = \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1 \cdot n}{M_2 \cdot n} = \frac{M_1}{M_2} \quad (101-2)$$

A folyadékok relatív sűrűségét a $4,00\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékletű desztillált vízre szokták vonatkoztatni. A Párizs melletti mértékitelesítési intézetben őrzött Pt-Ir hengerre vonatkoztatva $1,00\text{ cm}^3$ $4,00\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékletű desztillált víz pontos tömege $0,999973\text{ g}$. A folyadékok sűrűsége függ a hőmérséklettől, ezért a víz sűrűségét $4,00\text{ }^\circ\text{C}$ -tól eltérő hőmérsékleteken táblázatosan közlik a kézikönyvek (ld.: 101-5. táblázat).

A sűrűségmérés gyakran analitikai célokat szolgál, de adatai sokszor szükségesek különféle összetett mérésekhez is. Elterjedten használják bizonyos anyagok azonosítására,

minőségük megítélésére vagy az oldatok összetételének tapasztalati kalibrációs görbe alapján történő meghatározására is (101-1. ábra).

Ilyen tapasztalati görbék felvételére elsősorban reális elegyek esetén van szükség. Amennyiben ugyanis a két komponens ideális elegyet képez, a tiszta komponenseknek nemcsak a tömege, de a térfogata is összeadódik, azaz az ideális elegy sűrűségét az összetétel valamint a komponensek mólsúly- és sűrűségértékei alapján ki tudjuk számolni. A reális elegy térfogata azonban eltér a komponensek elegyítés előtti térfogatainak összegétől. Ha az elegyítés hatására nő a térfogat, akkor elegyítési dilatációról („tágulás”), ellenkező esetben pedig elegyítési kontrakcióról („összehúzódás”) beszélünk. Az eltérés mértéke függ az összetételtől, tehát a (101-1) egyenletnek a nevezőjét nem, csak a számlálóját tudjuk kiszámítani.



101-1. ábra: Folyadékelegy sűrűsége az egyik komponens móltörtjének függvényében

A folyadékok sűrűségének meghatározása leggyakrabban areométerrel, Mohr-Westphal mérleggel vagy piknométer segítségével történhet. Ezek közül a piknométeres módszer a legpontosabb, amennyiben a tömegek mérésére analitikai mérleget használunk. Többféle típusú piknométer használatos, de mindegyik jó minőségű üvegből készült, becsiszolt dugóval zárható, legtöbbször hőmérővel ellátott, kis önsúlyú edény. Legfontosabb tulajdonsága, hogy gondos és szabályszerű feltöltés esetén a beletöltött folyadék térfogata nagy pontossággal mindig azonos.

Tehát ha megmérjük a száraz, üres piknométer, valamint az ismert sűrűségű folyadékkal (pl. desztillált vízzel) töltött piknométer tömegét, a (101-1) egyenlet segítségével a piknométer pontos térfogata kiszámítható. Az ismeretlen folyadék sűrűségét az ismeretlen folyadékkal töltött piknométer tömegének mérésével, a piknométer pontos térfogatának és a száraz, üres piknométer tömegének ismeretében számolhatjuk.

Kísérleti útmutató

I. Otthon előre elvégzendő feladat:

A megadott móltömegek és sűrűségek értékeinek felhasználásával töltsse ki a 101-2. táblázatot, azaz számítsa ki, *közelítőleg* (cm^3 -es pontossággal) milyen térfogatokat kell bemérni A-ból és B-ből, hogy az elkészített elegyek össztérfogata **25 cm³**, móltörtje pedig A-ra nézve (x_A) hozzávetőleg 0,2; 0,4; 0,6; illetve 0,8 legyen. A vizsgálandó elegy komponenseit (a B anyag a gyakorlatbeosztásnak megfelelő alkohol, míg az A anyag minden esetben víz) valamint azok adatait az 1.táblázatban tüntettük fel. **Az $x_A = 0,2$ móltörtű elegy esetén írja le a számítás menetét, és tüntesse fel a részletes számításokat is!**

A számításhoz tekintse úgy, hogy az elegy térfogata (V_{elegy}) a két komponens térfogatának összegeként adódik. Bár a térfogat nem szigorúan additív mennyiség, ez a közelítés azért használható, mert az elegyek tényleges móltörtjeit nem a komponensek elegyített térfogatai, hanem a pontosabban mérhető tömegei alapján fogja majd kiszámítani.

Vegye figyelembe azt is, hogy az A anyagra és a B anyagra vonatkozó móltört összege eggyel egyenlő ($x_A + x_B = 1,000$), ahol

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad \text{ill.} \quad x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (101-3)$$

(ahol n a mólok számát jelöli). A számítást többféleképpen el lehet végezni. Egyik módját $x_A = 0,1$ esetén mutatjuk be:

- I/1. Számítsa ki $n_A = 0,1$ mólnyi A komponens és $n_B = 0,9$ mólnyi B komponens térfogatát (V_A és V_B)!
- I/2. Adja össze ezt a két térfogatot ($V^* = V_A + V_B$), amely egy mólnyi össz-anyagmennyiségű, A-ra nézve $x_A = 0,1$ móltörtű elegy térfogatát adja meg.
- I/3. Aránypárral számítsa ki, hogy V_A -t, illetve V_B -t milyen mértékben kell növelni (vagy csökkenteni), hogy $V_{\text{elegy}} = \mathbf{25 \text{ cm}^3}$ legyen.[#]

[#] A számolásokhoz a

$$V_A = \frac{25x_A\rho_B M_A}{x_A\rho_B M_A + (1-x_A)\rho_A M_B}, \text{ illetve a } V_B = 25 - V_A \quad (101-4)$$

összefüggéseket is használhatja, de *csakis abban az esetben*, ha mind a két képletet levezeti (pl. az I/1-3. pontban leírt megfontolások alapján), és a részletes levezetést a jegyzőkönyvében is feltünteti!

Szükséges anyagok, eszközök:

- ✓ A anyag, (víz, spriccflaskában)
- ✓ B anyag: 101/a gyakorlatnál $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ (i-propanol);
101/b gyakorlatnál CH_3OH (metanol)
- ✓ ismeretlen összetételű, A és B anyagot tartalmazó elegy (X jelzéssel)
- ✓ piknométer szárításához aceton, hajszárító
- ✓ 4 db csiszolt dugós Erlenmeyer-lombik
- ✓ 2 db mérőhenger
- ✓ piknométer csiszolt dugóval és csiszolatos kupakkal

II. Mérési feladat: Oldószerkelegyek összeállítása

- II/1. Számozza meg és analitikai mérlegen mérjen le a 4 db *tiszta, száraz* csiszolt dugós Erlenmeyer-lombikot dugóval együtt (m_0)^{FIGYELEM!}
- II/2. Mindegyikbe mérje be mérőhengerrel az A komponens I. pontban kiszámított mennyiségeit. Ismét mérje meg analitikai mérlegen a négy lombik tömegét (m_A^*).
- II/3. A lombikokba most mérje be a másik mérőhengerrel a B komponens megfelelő mennyiségeit. Ismét mérje meg a lombikok tömegét analitikai mérleggel (m_B^*). *A mért adatokat a 101-3. táblázat megfelelő rovataiba írja.*

III. Mérési feladat: Oldószerkelegyek sűrűségének a meghatározása

- III/1. Mérje meg analitikai mérlegen a tiszta, száraz piknométer tömegét (m_p).
- III/2. Töltse meg a piknométert a tiszta A komponenssel. Ahhoz, hogy a 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 a folyadék a kapillárison át kifröccsenjen. A kapilláris kupakját visszatéve *a piknométer külsejét papírtörülővel gondosan le kell itatni, és teljesen szárazra törölni!*
 - a folyadékok *hőmérsékletének* minden méréskor *azonosnak* kell lenni az ismert sűrűségűnek tekintett víz hőmérsékletével.

^{FIGYELEM!} A mérési időt jelentősen csökkentheti azzal, hogy a számozott lombikok tömegét először a gyorsmérlegen méri le 3 tizedesjegy pontossággal, s az ennek megfelelő súlyokat teszi eleve az analitikai mérlegre, így itt csupán az utolsó tizedesjegyet kell pontosan meghatározni. Hasonló módon célszerű eljárni a további pontokban leírt tömegmérések esetén is.

- III/3. Mérje meg analitikai mérlegben a megtöltött, kívül száraz piknométer tömegét. A mért értéket jegyezze fel a 101-4. táblázatba (piknométer tömege, A).
- III/4. Ürítse ki, majd acetonos öblítés után hajszárító segítségével teljesen szárítsa ki a piknométert.
- III/5. Töltse fel az (1) oldattal a piknométert a III/2. pontban leírtak szerint. Mérje meg a megtöltött piknométer tömegét. A mért értéket jegyezze fel a 101-4. táblázatba.
- III/6. Ürítse ki a piknométert az e célra adott gyűjtőedénybe. *Soha ne öntsön szerves oldószert a lefolyóba!* Ismétlje meg a III/4. pontban leírtakat a (2), (3), (4) számú folyadékeleggyel, a tiszta B anyaggal, majd az ismeretlen összetételű, A és B anyagot tartalmazó eleggyel is (X). A mért adatokat a 101-4. táblázat megfelelő rovataiba írja.

IV. A mérési adatok feldolgozása:

- IV/1. A bemért, és a 101-3. táblázatban feljegyzett tömegek alapján számítsa ki az (1) – (4) elegyek **pontos** összetételét móltörtben. (Folytassa a 101-3. táblázat kitöltését.)
- IV/2. A 101-3. táblázat adatai alapján kezdje el kitölteni a 101-4. táblázatot. A 101-4. táblázat első oszlopa megegyezik a 101-3. táblázat utolsó oszlopával!
- IV/3. Számítsa ki a piknométerben levő A anyag tömegét (a megtöltött piknométer tömegéből vonja le az üres piknométer tömegét), ebből a víz adott hőmérsékleten megadott sűrűségének (ld.: 101-5. táblázat) felhasználásával a piknométer pontos térfogatát (V_p).
- IV/4. A 101-4. táblázat értelemszerű további kitöltésével számítsa ki előbb a piknométerben levő folyadékok tömegeit, a piknométer pontos térfogatának (V_p) ismeretében pedig azok sűrűségeit.
- IV/5. Ábrázolja milliméterpapíron a kapott sűrűségeket x_A függvényében.
- IV/6. Az ismeretlen elegy (X) mért sűrűsége alapján olvassa le az ábráról az ismeretlen elegy összetételét.

V. Diszkusszió:

A *mérési tapasztalatok és az eredmények alapján szövegesen* értékelje a kapott eredményeket a következő szempontok segítségével:

- Írja le, hogyan változik az adott folyadékelegy sűrűsége az összetétel (x_A) függvényében.
- Történt-e kontrakció vagy dilatáció? Hogyan állapítható ez meg?
- Mi a feltétele annak, hogy a sűrűségmérést összetétel meghatározására lehessen felhasználni? Hogyan függ össze a meghatározás pontossága a komponensek sűrűségének különbségével?
- Milyen pontosan tudta mérni az ismeretlen sűrűségét, illetve leolvasni az ábráról annak móltörtjét? Melyikük határozta meg a végeredmény megadásának pontosságát? Mekkora

volt ez közelítőleg? Hogyan lehetne fokozni az összetétel meghatározásának pontosságát adott elegy esetén?

- Miért fontos a hőmérséklet állandó értéken tartása a mérésorozat elvégzése során?
- Mekkora hibát okozhat a végeredményben az, hogy az elegyek elkészítésekor az *A* és *B* komponenseket meglehetősen pontatlan eszközzel, mérőhengerrel mértük össze?

Függelék

101-1. táblázat: A mérendő elegyek komponensei, valamint azok *M* és ρ adatai

Gyakorlat száma	A	B	M_A (g/mol)	M_B (g/mol)	ρ_A (g/cm ³)	ρ_B (g/cm ³)
101/a	víz	CH ₃ CH(OH)CH ₃	18	60	1,0	0,785
101/b	víz	CH ₃ OH	18	32	1,0	0,791

101-2. táblázat: Az elegyek térfogat szerinti összetételei

	x _A	x _B	V _A (cm ³)	V _B (cm ³)
(1)	0,8			
(2)	0,6			
(3)	0,4			
(4)	0,2			

101-3. táblázat: Az elegyek tömeg szerinti összetétele

	Üres lombik tömege m_0 (g)	Lombik + A m_A^* (g)	Lombik + A + B m_B^* (g)	$m_A^* - m_0$ m_A (g)	$m_B^* - m_A^*$ m_B (g)	m_A/M_A n_A (mol)	m_B/M_B n_B (mol)	x_A
(1)								
(2)								
(3)								
(4)								

101-4. táblázat: Az elegyek sűrűségeinek meghatározása piknométerrel

	x_A	Piknométer tömege (g)	Folyadék tömege (g)	ρ (g/cm ³)	$V_p = \dots\dots\dots \text{cm}^3$
(A)	1,000			(ld.: 101-5. táblázat)	
(1)					
(2)					
(3)					
(4)					
(B)	0,000				
(X)					

A piknométer tömege üresen: g

101-5. táblázat: A víz sűrűsége különböző hőmérsékleteken

T (°C)	A víz sűrűsége (g/cm ³)	T (°C)	A víz sűrűsége (g/cm ³)
16,0	0,997798	23,0	0,996599
17,0	0,997659	24,0	0,996386
18,0	0,997510	25,0	0,996164
19,0	0,997349	26,0	0,995931
20,0	0,997177	27,0	0,995689
21,0	0,996995	28,0	0,995438
22,0	0,996802	29,0	0,995177

Ellenőrző kérdések

Elméleti kérdések:

1. Adja meg az abszolút és relatív sűrűség definícióját, beleértve a mennyiségek jelét és mértékegységét is. Milyen módszereket ismer a sűrűség meghatározására?
2. Mi a piknométer, hogyan használjuk sűrűség mérésére?
3. Hogyan viszonyul ideális, illetve reális elegy esetében az elegy térfogata a komponensek térfogatához? Mikor beszélünk elegytési dilatációról ill. kontrakcióról?

Számítási feladatok:

1. Mennyi az oxigéngáz sűrűsége, ha 500 K hőmérsékleten és 0,100 MPa nyomáson 2,00 m³ térfogatot tölt be? Az oxigént tekintjük tökéletes gáznak (relatív molekulatömeg: 32,0).
2. CCl₄ és kloroform elegyében a CCl₄ móltörtje 0,123. Mennyi a kloroform móltörtje, és mi az elegy tömeg%-os összetétele? A CCl₄ és a kloroform moláris tömege rendre 154,0 g mol⁻¹ és 119,5 g mol⁻¹.
3. Mi a móltörtben kifejezett összetétele annak a kloroform-CCl₄ elegynek, amely a kloroformra nézve 10,0 tömeg%-os? A CCl₄ és a kloroform moláris tömege rendre 154,0 g mol⁻¹ és 119,5 g mol⁻¹.
4. Mekkora lesz a kloroform móltörtje abban a 20 °C-os folyadékelegyen, amelyet 12,0 cm³ kloroform és 12,0 cm³ CCl₄ összekeverésével készítettünk? A kloroform moláris tömege 119,5 g mol⁻¹, sűrűsége 20 °C-on 1,499 g cm⁻³, a másik komponens ugyanezen mennyiségei rendre 154,0 g mol⁻¹ és 1,630 g cm⁻³.
5. Milyen térfogatú 2,186 M-os, 1,126 g/cm³ sűrűségű kénsavoldatot kell 1000 cm³ vízhez kevernünk, hogy pontosan 4,8 tömeg%-os oldat képződjön? A 4,8 tömeg%-os oldat sűrűsége 1,030 g/cm³.

102. Kalorimetria

(Fémek hőkapacitásának meghatározása)

Feladat: A gyakorlaton két különböző fém fajlagos- és moláris hőkapacitását határozzuk meg egyszerű, saját összeállítású vízkaloriméterben. A kaloriméter hőkapacitásának meghatározásához kalorifer segítségével ismert mennyiségű hőt közlünk, és az eközben bekövetkező hőmérséklet-emelkedésből számítjuk ki a kaloriméter hőkapacitását.

Elméleti alapok

A fizikai és a kémiai folyamatokat kísérő energiaváltozás egy jelentős része hőeffektus formájában jelentkezik. Ezeknek a hőeffektusoknak a mérésével a kalorimetria foglalkozik. A kalorimetria segítségével olyan termodinamikai alapadatok határozhatók meg közvetlenül, mint pl. a fajlagos vagy moláris hőkapacitás, oldás-, hígítás-, elegyedési-, hidratáció-, disszociáció-, égéshő és egyéb reakcióhők.

Amikor egy T_1 hőmérsékletű testtel megfelelő körülmények között Q hőt közlünk, annak hőmérséklete a hőközlés következtében T_2 -re nő úgy, hogy a $T_2 - T_1 = \Delta T$ hőmérséklet-változás arányos a közölt hő nagyságával:

$$Q = C \cdot \Delta T \quad (102-1)$$

ahol a C arányossági tényező az illető test hőkapacitása. Ez nem más, mint az a hőmennyiség, amely ahhoz szükséges, hogy az egész test hőmérsékletét 1,00 K-nel növeljük. Extenzív sajátság, mértékegysége J K^{-1} .

Egykomponensű (kémiaailag egységes), m tömegű, ill. n anyagmennyiségű test C hőkapacitása a c_f fajlagos, illetve a c_m moláris hőkapacítások segítségével is megadható:

$$C = c_f \cdot m; \quad C = c_m \cdot n \quad (102-2)$$

A két egyenlet jobb oldalának összevetéséből következik, hogy:

$$c_m = c_f \frac{m}{n} = c_f \cdot M, \text{ ahol } M \text{ a moláris tömeg.} \quad (102-3)$$

A c_f fajlagos hőkapacitás (fajhő) az anyag 1,00 g-jának hőkapacitása, azaz az a hőmennyiség, amely ahhoz szükséges, hogy a test 1,00 g-jának hőmérsékletét 1,00 K-nel növeljük. Mértékegysége: $\text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$.

A c_m moláris hőkapacitás (mólhő) az anyag 1,00 moljának hőkapacitása, azaz az a hőmennyiség, amely ahhoz szükséges, hogy a test 1,00 moljának hőmérsékletét 1,00 K-nel növeljük. Mértékegysége: $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$.

A fajlagos és moláris hőkapacitás anyagi minőségre jellemző fontos, intenzív jellegű fizikai-kémiai sajátosság. Bár függ a hőmérséklettől, nem túl igényes számításoknál, ill. szűkebb hőmérséklettartományban ettől a függéstől eltekinthetünk. A fajlagos, illetve moláris hőkapacitás meghatározása igen fontos feladat, mert ismeretük a termodinamikai függvények (U , H , S , G) kiszámításához szükséges.

Egy elméleti úton levezetett összefüggés, az ún. *Dulong–Petit*-szabály szerint a szilárd elemek moláris hőkapacitása $c_m = 3 \cdot R$ (R az egyetemes gázállandó), azaz a hőmérséklettől és anyagi minőségtől független állandó. A szabály azonban nem általánosan, hanem csak meghatározott, korlátozott feltételek között teljesül, ezért a hőkapacitás kísérleti meghatározása nem kerülhető el. A szabály érvényességének megállapításához érdemes a kísérleti adatot a *Dulong–Petit*-szabály szerint számítottal is összehasonlítani.

A kalorimetriás mérések kísérleti eszköze a kaloriméter. A kaloriméter a környezetétől hőszigetelt berendezés, amelyben az adott hőeffektus halmazállapotváltozást (izotermikus kaloriméter), ill. hőmérsékletváltozást (nem izotermikus, vagy adiabatikus kaloriméter) idéz elő.

Izotermikus kaloriméterek:

Ezekben a készülékekben a mérendő hő megváltoztatja a kaloriméterben levő anyag egy részének a halmazállapotát, miközben a kalorimétert a halmazállapot-változásnak megfelelő átalakulási hőmérsékleten tartjuk. Az átalakulási entalpiaváltozást ismerve és az átalakult anyag mennyiségét mérve, a kaloriméterbe jutott vagy abból elvont hő kiszámítható. Ilyen pl. a jégkaloriméter, amelyben az egyensúlyi, 0,00 °C-os víz-jég rendszerben levő jég egy része megolvad a közölt hő hatására. Ha mérjük a jég tömegét hőközlés előtt és után, a megolvadt jég tömegéből és a jég fajlagos olvadáshőjéből a közölt hő kiszámítható:

$$Q = q_{\text{olv}} \cdot \Delta m_{\text{jég}} \quad (102-4)$$

Ilyen típusú kalorimétert a gyakorlaton nem használunk.

Nem-izotermikus (adiabatikus) kaloriméterek:

Ezek folyadékot tartalmazó edények, amelyek *ideális esetben* a környezettől hőátmenet szempontjából tökéletesen elszigeteltek, ilyen módon működésük adiabatikus. A leggyakrabban használt nem-izotermikus kaloriméter a vízkaloriméter. Ha a kaloriméterben hőfejlődéssel vagy hőelnyelődéssel járó folyamat játszódik le, akkor a kaloriméterben levő

folyadék hőmérséklete megváltozik, és ebből a hőmérsékletváltozásból a kaloriméter hőkapacitásának ismeretében kiszámítható a kaloriméterrel közölt hőmennyiség:

$$Q_{\text{kaloriméter}} = C_{\text{kaloriméter}} \cdot \Delta T_{\text{kaloriméter}} \quad (102-5)$$

ahol $Q_{\text{kaloriméter}}$ a kaloriméterrel közölt hőmennyiség, $C_{\text{kaloriméter}}$ a kaloriméter hőkapacitása, $\Delta T_{\text{kaloriméter}}$ pedig a kaloriméter-folyadék hőmérsékletváltozása.

A kalorimetriás mérések két fő lépésből állnak:

1. A kaloriméter hőkapacitásának meghatározása:

A kaloriméter hőkapacitása a benne levő víz és a vízbe merülő melegedő részek hőkapacitásából tevődik össze. Leggyakrabban úgy határozzuk meg, hogy a kaloriméterrel ismert mennyiségű $Q_{\text{kaloriméter}}$ hőt közlünk, mérjük az okozott $\Delta T_{\text{kaloriméter}}$ hőmérsékletváltozást, s a (102-5) összefüggés segítségével számítjuk ki a $C_{\text{kaloriméter}}$ -t.

Jól meghatározott mennyiségű hő közlésének egyik egyszerű eszköze az elektromos kalorifer, amely egy kis teljesítményű elektromos fűtőszál (merülő forraló). A fűtőtestbe betáplált elektromos energiát pontosan lehet mérni, mert az elektromos energia teljes egészében átalakul hővé, és az alkalmazott U (volt) feszültség, a mért I (amper) áramerősség és a fűtés $t_{\text{fűtés}}$ (s) időtartamának ismeretében kiszámítható:

$$Q_{\text{kaloriméter}} = U \cdot I \cdot t_{\text{fűtés}} \quad (102-6)$$

2. Az ismeretlen hőmennyiség meghatározása:

Ha azt akarjuk meghatározni, hogy egy vizsgálandó folyamatban a kaloriméterrel mekkora Q_1 hőmennyiséget közöltünk, ezt úgy végezzük, hogy mérjük a kaloriméternek azt a $\Delta T_{\text{kaloriméter},1}$ hőmérsékletváltozását, amely a Q_1 hatására bekövetkezett, s mivel az előző mérésből $C_{\text{kaloriméter}}$ már ismert, a (102-1) összefüggéssel Q_1 kiszámítható.

$$Q_1 = C_{\text{kaloriméter}} \cdot \Delta T_{\text{kaloriméter},1} \quad (102-7)$$

Amennyiben ezt a Q_1 hőmennyiséget pl. egy forró fémdarab (vagyis a kaloriméterénél magasabb hőmérsékletű rendszer, melynek kezdeti hőmérséklete $T_{\text{fém},0}$) adta át a kaloriméternek, a kezdetben forró fém addig hűl, közben melegítve a kalorimétert, amíg hőmérsékletük azonos nem lesz ($T_{\text{közös}}$).

$$\Delta T_{\text{fém}} = T_{\text{közös}} - T_{\text{fém},0} \quad (102-8)$$

Mivel a fém hőmérséklete lecsökken, $\Delta T_{\text{fém}}$ értéke negatív. Az, hogy eközben a fém mennyi hőt ad le, az a fém hőkapacitásától függ:

$$Q_2 = C_{\text{fém}} \cdot \Delta T_{\text{fém}} \quad (102-9)$$

Mivel a fém hőt ad le, Q_2 értéke negatív. Tekintve, hogy az adiabatikus kaloriméter és környezete között ideális esetben nincs hőcsere (más szóval a fém által leadott hőmennyiséget a kaloriméter melegező részei veszik fel):

$$Q_1 + Q_2 = 0 \quad (102-10)$$

A (102-10) egyenletbe behelyettesítve a (102-7) és (102-9) egyenletek jobb oldalát, a fém hőkapacitása $C_{\text{kaloriméter}}$ ismeretében, $\Delta T_{\text{kaloriméter},1}$ és $\Delta T_{\text{fém}}$ méréssel kiszámolható:

$$C_{\text{fém}} = \frac{Q_2}{\Delta T_{\text{fém}}} = - \frac{Q_1}{\Delta T_{\text{fém}}} = - \frac{C_{\text{kaloriméter}} \cdot \Delta T_{\text{kaloriméter},1}}{\Delta T_{\text{fém}}} \quad (102-11)$$

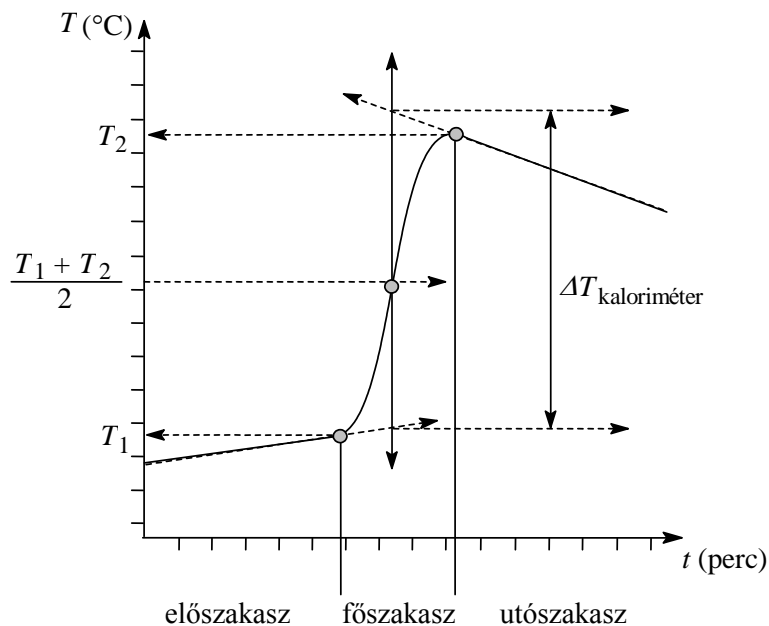
A (102-2) és (102-3) egyenlet segítségével, a fémrúd tömegének és a fém moláris tömegének ismeretében az adott fém fajlagos és moláris hőkapacitása is számítható.

3. A környezettel való hőcsere számításos korrekciója:

Az eddig leírtak a kaloriméterek *tökéletesen adiabatikus* működését tételezik fel, azaz hogy a folyamatban leadott hőt teljes egészében a kaloriméter vette fel, abból semmi sem jutott ki a környezetbe, és onnan sem jutott be hő a kaloriméterbe, vagyis a kaloriméter hőszigetelése tökéletes. Csak ekkor igaz, hogy az észlelt hőmérsékletváltozás teljes egészében a közölt hőtől származik. A valóságban azonban a környezettel való hőcsere nem küszöbölhető ki teljesen, így a közölt hő egy része vezetés, áramlás vagy sugárzás útján a környezetbe távozik.

A kísérletileg ki nem küszöbölhető hőkicserélődést számítással kell korrekcióba venni. Egyszerű grafikus módszert célszerű alkalmazni. Az ehhez szükséges adatokat úgy gyűjtjük, hogy az összeállított kaloriméter hőmérsékletét a hőközlés előtt 10 percig percnként leolvassuk (előszakasz). Ezután elindítjuk a hőeffektussal járó folyamatot, és lehetőleg sűrűbben mérjük a hőmérsékletet az idő függvényében (főszakasz). A hőeffektussal járó folyamat megszűnése után a hőmérséklet változása lelassul és a belső hőkiegyenlítődés után ismét egyenletes lesz. A hőmérséklet alakulását további 10 percig követjük percnkénti leolvasással (utószakasz).

A hőmérséklet-idő adatpárokat ábrázoljuk mm papíron:



102-1.ábra: A kaloriméter hőmérsékletének időbeli változása a főszakaszban történt hőközlés hatására

Vonalzóval hosszabbítsuk meg mind az elő-, mind az utószakaszt a főszakasz irányába. Ahol a meghosszabbítás elválk a mérési görbétől, jelöljük be T_1 -et és T_2 -t (az ábrán szürke pontokkal jelölve). Számítsuk ki $(T_1+T_2)/2$ -t és keressük meg, hol van ez az érték a főszakaszon (az ábrán szintén szürke ponttal jelölve). Ez a főszakasz középpontja. Állítsunk az ordinátával párhuzamos egyenest a főszakasz középpontjába. Ez az egyenes metszi az elő- és utószakasz meghosszabbítását. A két metszésponthoz tartozó hőmérsékletek különbsége lesz a $\Delta T_{\text{kaloriméter}}$.

Minél tökéletlenebb a kaloriméter hőszigetelése, annál többet változik a hőmérséklet az elő- és utóperiódus során, azaz annál jelentősebb korrekcióra van szükség.

Tapasztalat szerint előnyösebb, ha ebben a speciális esetben előbb mérjük – egymás után – a két forró fémdarab által leadott hőt, és csak utána végezzük a kaloriméter hőkapacitásának meghatározását.

Kísérleti útmutató

I. Otthon előre elvégzendő feladat:

- I/1. Számolja ki, hogy a Dulong–Petit-szabály (ld.: Elméleti alapok) alkalmazásával milyen értékek kaphatók a réz és a vas moláris hőkapacitására, és hasonlítsa össze a táblázatban található irodalmi (forrás: www.webelements.com) mólhő értékekkel.
- I/2. Számolja ki a (102-3) összefüggés alapján a Dulong–Petit-szabály alapján kapható és az irodalmi mólhő értékekből a fajhő értékeket. *Töltse ki az 102-1. táblázatot!*

Szükséges anyagok, eszközök:

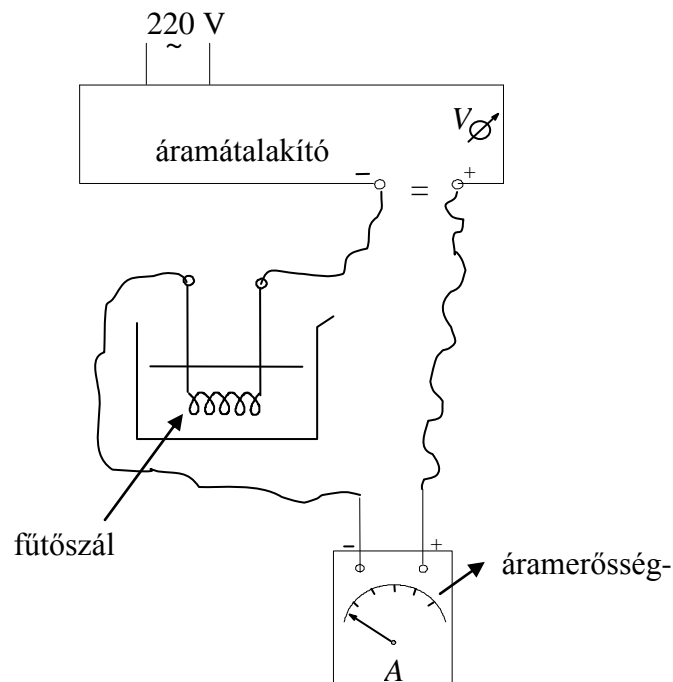
- ✓ rézrúd, vasrúd
- ✓ ioncserélt víz
- ✓ nagyméretű főzőpohár a vízfürdőhöz
- ✓ elektromos főzőlap
- ✓ hungarocell doboz fedővel a meleg vízfürdőbe merülő fémrudak állandó hőmérsékleten tartásához
- ✓ 0-100 °C-os méréstartományú hőmérő a vízfürdő és a belemerülő fémrudak hőmérsékletének leolvasásához
- ✓ kaloriméter összes tartozékával (termosz, műanyag pohár, műanyag lapra szerelt kémcső, mágneses keverőbot, hőmérő)
- ✓ mágneses keverő
- ✓ mérőhenger
- ✓ pipetta
- ✓ stopper (technikustól kérhető)

II. A kaloriméter és a mérések előkészítése:

- II/1. Centigramm pontossággal mérje meg a mintarudak (vasrúd és rézrúd) tömegét. Az eredményt jegyezze fel a 102-2. táblázatba.
- II/2. A nagyméretű főzőpohárba tegyen fel 500 cm³ vizet melegedni az elektromos főzőlapra. Tegye bele a mintarudakat. Időnként kevergetve melegítse a vizet 90-95 °C közé. A víz hőmérsékletét időnként hőmérővel ellenőrizze! Fokozott óvatossággal dolgozzon, hogy a forró víz illetve főzőlap okozta sérüléseket elkerülje!
- II/3. Amíg a víz és a fémrudak felmelegszenek, állítsa össze a kalorimétert: Mérjen a termoszban található műanyag pohárba mérőhengerrel 150 cm³ ioncserélt vizet. Helyezze a pohárba a szekrényben található mágneses keverőtestet. Helyezze vissza a

műanyaglapot és az arra szerelt kaloriméter-tartozékokat (keverő, fűtőszál, kémcső, 0-35 °C-os hőmérő) a termoszra. Mérjen a kémcsőbe pipettával 5,00 cm³ vizet. A termoszt helyezze a mágneses keverő lapjára.

- II/4. A kalorifer áramkörének összeállítását a mellékelt kapcsolási rajznak (102-2. ábra) megfelelően végezze. Kapcsolja be az áramátalakító készüléket, és állítsa be a kimenő feszültségét a berendezésen jelzett értékre! *Ezután kapcsolja ki a készüléket. (A kaloriferre csak az V. mérési feladatban lesz szükség.)*
- II/5. Eközben a II/2. pontban előkészített vízfürdőben a fémrudak felmelegedtek 90-95 °C közé. A szekrényben található kesztyűt felhúзва helyezze a forró poharat a kisebbik, kerek hungarocell dobozba, ezt pedig a nagyobbikba. A dobozra tegye rá a fedelét, s az egyik nyílásba illessze be a 0-100 °C méréstartományú hőmérőt, a másik kettőn keresztül lógassa be a fémrudakat. A hőszigetelt dobozban a hőmérő és a fémek ugyanabba a forró vízbe merülnek, ennek köszönhetően a fémek mindenkori hőmérséklete a hőmérőről leolvasható. Készítse elő a stopperórát.



2. ábra: A kalorifer áramkörének kapcsolási rajza

Az ezt követő mérési feladatokat (III.-V.) az így előkészített készülékkel fogja elvégezni.

FIGYELEM! *Értékes időt takaríthat meg, ha a IV. Mérési feladatot közvetlenül a III. Mérési feladat, az V. Mérési feladatot pedig közvetlenül a IV. Mérési feladat befejezése után, folytatólagosan végzi úgy, hogy az előző mérés utóperiódusát egyben a következő mérés előperiódusaként használja fel. Ekkor folyamatosan használhatja a stopperórát, az egyes mérések, ill. periódusok között sem kell kikapcsolnia!*

III. Mérési feladat: Rézrúd fajhőjének meghatározása

- III/1. Kapcsolja be a mágneses keverőt. 10 percig percenként mérje és jegyezze fel a kaloriméter hőmérsékletét (előperiódus). Az időmérést stopperórával végezze.
- III/2. Az előperiódus 10. percében pontosan olvassa le a rézrúd kezdeti hőmérsékletét ($T_{\text{Cu},0}$), és jegyezze fel a 102-2. táblázatba! Majd gyors mozdulattal a műanyag zsinagnél fogva helyezze át a mintadarabot a vízfürdőből a mintatartó kémcsőbe, közben folytassa a kaloriméter hőmérsékletének leolvasását, de most félpercenként (főperiódus). A főszakasz addig tart, amíg a hőmérséklet leolvasásakor egy kezdeti gyors emelkedést követően, háromszor egymás után ugyanazt vagy csökkenő értéket nem kap.
- III/3. Folytassa a hőmérséklet-idő értékpárok észlelését még tíz percig (utóperiódus). Ismét elegendő percenkénti leolvasás.
- III/4. A mért idő-hőmérséklet adatpárokat a 102-2. táblázat megfelelő celláiba jegyezze fel. Jelölje egy vízszintes vonallal a 102-2. táblázatban, meddig tartott az előperiódus, a főperiódus és az utóperiódus.

IV. Mérési feladat: Vasrúd fajhőjének meghatározása

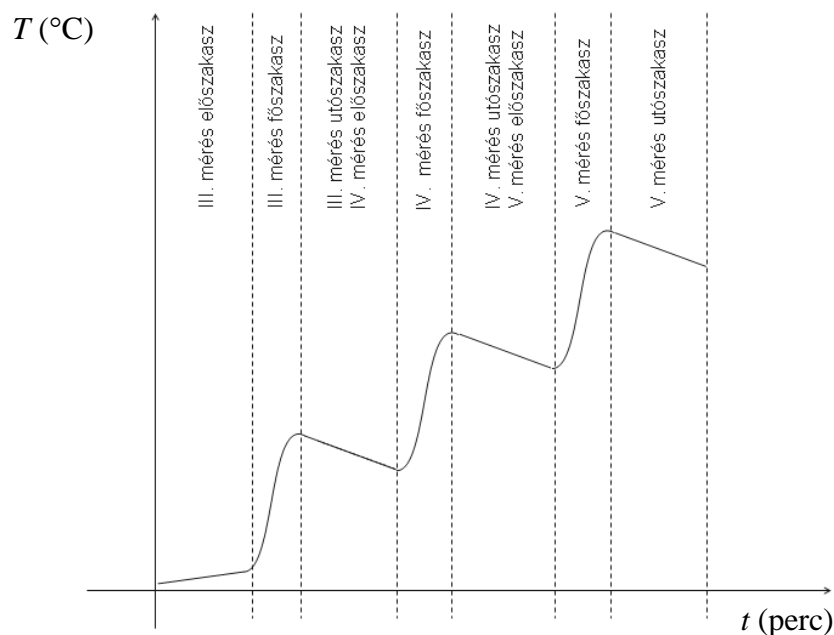
- IV/1. 10 percig percenként mérje és jegyezze fel a kaloriméter hőmérsékletét (előperiódus). Az időmérést stopperórával végezze. *FIGYELEM! Ha a IV. Mérési feladatot közvetlenül a III. Mérési feladat után végzi, a III. Mérési feladat utóperiódusát egyben a IV. mérési feladat előperiódusaként használhatja fel, így ezt külön nem kell elvégeznie.*
- IV/2. Az előperiódus 10. percében pontosan olvassa le a vasrúd kezdeti hőmérsékletét ($T_{\text{Fe},0}$), és jegyezze fel a 102-2. táblázatba! Majd gyors mozdulattal a műanyag zsinagnél fogva helyezze át a mintadarabot a vízfürdőből a mintatartó kémcsőbe a rézrúd helyére, közben folytassa a kaloriméter hőmérsékletének leolvasását, de most félpercenként (főperiódus). A főszakasz addig tart, amíg a hőmérséklet leolvasásakor egy kezdeti gyors emelkedést követően, háromszor egymás után ugyanazt vagy csökkenő értéket nem kap.
- IV/3. Folytassa a hőmérséklet-idő értékpárok észlelését még tíz percig (utóperiódus). Ismét elegendő percenkénti leolvasás.
- IV/4. A mért idő-hőmérséklet adatpárokat a 102-2. táblázat megfelelő celláiba jegyezze fel. Jelölje egy vízszintes vonallal a 102-2. táblázatban, meddig tartott az előperiódus, a főperiódus és az utóperiódus.

V. Mérési feladat: Kaloriméter hőkapacitásának meghatározása

- V/1. 10 percig percenként mérje és jegyezze fel a kaloriméter hőmérsékletét (előperiódus). Az időmérést stopperórával végezze. **FIGYELEM!** Ha az V. Mérési feladatot közvetlenül a IV. Mérési feladat után végzi, a IV. Mérési feladat utóperiódusát egyben az V. mérési feladat előperiódusaként használhatja fel, így ezt külön nem kell elvégeznie.
- V/2. A 10. percben kapcsolja be az áramátalakítót, ezzel megkezdje a kaloriferrel a hőközlést. Jelölje be a 102-2. táblázatban, mikor kapcsolta be a fűtőáramot. Jegyezze fel a 102-2. táblázatba az alkalmazott áramerősséget és a feszültséget. Folytassa a hőmérséklet leolvasását félszempenként (főperiódus). Miután a hőmérséklet 4-5 °C-ot emelkedett, *kapcsolja ki a fűtőáramot*. Jelölje be a 2. táblázatban, mikor kapcsolta ki a fűtőáramot.
- V/3. Mérje az utóperiódust is 10 percig, percenkénti leolvasással. A mért idő-hőmérséklet adatpárokat a 102-2. táblázat megfelelő celláiba jegyezze fel. Jelölje egy vízszintes vonallal a 102-2. táblázatban, meddig tartott az előperiódus, a főperiódus és az utóperiódus.

VI. A mérési adatok feldolgozása:

- VI/1. Ábrázolja milliméterpapíron a mért idő-hőmérséklet adatpárokat. Amennyiben folyamatosan mérte a kaloriméter hőmérsékletét, egyetlen milliméterpapíron ábrázolhatja mindhárom mérését, és egy, a 102-3. ábra sematikus rajzához hasonló, 3 lépcsőt tartalmazó görbét kell kapnia.



102-3. ábra: A kalorimetrikus mérési feladat során kapott görbe sematikus rajza

- VI/2. A bevezetésben ismertetett grafikus korrekcióval határozza meg egyenként a lépcsőkhöz tartozó $\Delta T_{\text{kaloriméter(III.)}}$, $\Delta T_{\text{kaloriméter(IV.)}}$, $\Delta T_{\text{kaloriméter(V.)}}$ hőmérséklet-változásokat. Jegyezze ezeket fel a 102-3. táblázatba.
- VI/3. Állapítsa meg a grafikonról a görbék utóperiódusai alapján a rézrúd és a kaloriméter, valamint a vasrúd és a kaloriméter közös hőmérsékletét az egyes kísérletekben ($T_{\text{közös(III.)}}$, $T_{\text{közös(IV.)}}$). A 102-2. táblázatból keresse ki a fémrudak kezdeti hőmérsékletét ($T_{\text{Fe},0}$; $T_{\text{Cu},0}$) és számítsa ki, mennyit változott a fémek hőmérséklete a hőátadás közben (ΔT_{Fe} ; ΔT_{Cu}). Ügyeljen a hőmérsékletváltozások előjelére!
- VI/4. A kaloriméter hőkapacitásának meghatározásához U , I valamint a fűtés pontos időtartamának ($t_{\text{fűtés}}$) ismeretében, az (102-6) egyenlet felhasználásával számolja ki, mennyi hőt vett fel a kaloriméter az elektromos fűtőszáltól ($Q_{\text{kaloriméter(V.)}}$). A kaloriméter hőkapacitását ($C_{\text{kaloriméter}}$) a (102-5) egyenlet alapján, $Q_{\text{kaloriméter(V.)}}$ és $\Delta T_{\text{kaloriméter(V.)}}$ ismeretében számolja ki.
- VI/5. Számolja ki a (102-11) egyenlet alapján a vas hőkapacitását (C_{Fe}), a kaloriméter hőkapacitása ($C_{\text{kaloriméter}}$), a kaloriméter hőmérséklet-emelkedése, ($\Delta T_{\text{kaloriméter(IV.)}}$) és a vas hőmérséklet-csökkenése (ΔT_{Fe}) ismeretében.
- VI/6. A vasrúd tömegének és a vas moláris tömegének ismeretében a (102-2) egyenlet átrendezésével, a vasrúd hőkapacitásából (C_{Fe}) számolja ki a vas fajlagos és moláris hőkapacitását ($c_{\text{m,Fe}}$; $c_{\text{f,Fe}}$). Az eredményeket jegyezze fel a 102-3. táblázatba!
- VI/7. A rézrúd hőkapacitásának (C_{Cu}) és a réz moláris és fajlagos ($c_{\text{m,Cu}}$; $c_{\text{f,Cu}}$) hőkapacitásának kiszámításához ismétlje meg az VI/5. és VI/6. pontban leírtakat a *III. Mérés feladat* adataival (C_{Cu} ; $\Delta T_{\text{kaloriméter(III.)}}$; ΔT_{Cu}). Az eredményeket jegyezze fel a 102-3. táblázatba!

VII. Diskusszió:

A mérési tapasztalatok és a számolási eredmények alapján szövegesen értékelje a kapott eredményeket a következő szempontok segítségével:

- A grafikon alapján mit mondhatunk a kaloriméterünk hőszigeteléséről? Volt-e szükség jelentős korrekcióra a $\Delta T_{\text{kaloriméter}}$ meghatározása során?
- Hasonlítsa össze a mért fajlagos és moláris hőkapacitás értékeket az otthoni feladatban kiszámolt, az 102-1. táblázatban feltüntetett valódi adatokkal. Értékelje a tapasztalatát, és magyarázza meg az esetleges eltérést!
- Vesse össze a kapott adatokat a Dulong–Petit-szabály alapján kapott értékkel. Mit állapíthat meg?
- Becsülje meg az elvégzett mérés pontosságát. Hol lehet a mérés legnagyobb hibáját elkövetni (tömegmérés, hőmérsékletmérés, áramerősség mérés, $\Delta T_{\text{kaloriméter}}$ grafikus meghatározása, a fémrúd kezdeti hőmérsékletének meghatározása, stb.)?

Függelék

102-1. táblázat: A vas és a réz hőkapacitás értékei

Fém, moláris tömeg	c_m (J mol ⁻¹ K ⁻¹) irodalmi	c_m (J mol ⁻¹ K ⁻¹) Dulong–Petit- szabály alapján	c_f (J g ⁻¹ K ⁻¹) irodalmi	c_f (J g ⁻¹ K ⁻¹) Dulong–Petit- szabály alapján
Cu $M = \dots\dots\dots$ g/mol	24,4			
Fe $M = \dots\dots\dots$ g/mol	25,1			

102-2. táblázat A kaloriméter hőmérsékletének időbeli változása

III. Mérési feladat			IV. Mérési Feladat			V. Mérési feladat		
$m_{Cu} = \dots\dots\dots$ g			$m_{Fe} = \dots\dots\dots$ g			$U = \dots\dots\dots$ V		
$T_{Cu,0} = \dots\dots\dots$ °C			$T_{Fe,0} = \dots\dots\dots$ °C			$I = \dots\dots\dots$ A		
t (perc)	T (°C)		t (perc)	T (°C)		t (perc)	T (°C)	
		Jelölje be mérés közben az elő, a fő, és az utóperiódus szakaszokat egy-egy vízszintes vonallal!			Jelölje be mérés közben az elő, a fő, és az utóperiódus szakaszokat egy-egy vízszintes vonallal!			Jelölje be mérés közben egy-egy nyílal a fűtőáram bekapcsolását és kikapcsolásának időpontját! →
		Jelölje be mérés közben az elő, a fő, és az utóperiódus szakaszokat egy-egy vízszintes vonallal!			Jelölje be mérés közben az elő, a fő, és az utóperiódus szakaszokat egy-egy vízszintes vonallal!			Jelölje be mérés közben egy-egy nyílal a fűtőáram bekapcsolását és kikapcsolásának időpontját! →

102-3. táblázat: A kaloriméter, valamint a fémek hőkapacitásainak meghatározása

Kaloriméter hőkapacitásának meghatározása	Vas moláris és fajlagos hőkapacitásának meghatározása	Réz moláris és fajlagos hőkapacitásának meghatározása
V. Mérési feladat	IV. Mérési Feladat	III. Mérési feladat
$\Delta T_{\text{kaloriméter(V.)}} =$ °C	$\Delta T_{\text{kaloriméter(IV.)}} =$ °C	$\Delta T_{\text{kaloriméter(III.)}} =$ °C
$U =$ V	$T_{\text{közös(IV.)}} =$ °C	$T_{\text{közös(III.)}} =$ °C
$I =$ A	$T_{\text{Fe,0}} =$ °C	$T_{\text{Cu,0}} =$ °C
$t_{\text{fűtés}} =$ s	$\Delta T_{\text{Fe}} =$ °C	$\Delta T_{\text{Cu}} =$ °C
$Q_{\text{kaloriméter(V.)}} =$ J		
$C_{\text{kaloriméter}} =$ J K ⁻¹	$C_{\text{kaloriméter}} =$ J K ⁻¹	$C_{\text{kaloriméter}} =$ J K ⁻¹
	$Q_{\text{kaloriméter(IV.)}} =$ J	$Q_{\text{kaloriméter(III.)}} =$ J
	$C_{\text{Fe}} =$ J/K	$C_{\text{Cu}} =$ J/K
	$c_{\text{m,Fe}} =$ J mol ⁻¹ K ⁻¹	$c_{\text{m,Cu}} =$ J mol ⁻¹ K ⁻¹
	$c_{\text{f,Fe}} =$ J g ⁻¹ K ⁻¹	$c_{\text{f,Cu}} =$ J g ⁻¹ K ⁻¹

Ellenőrző kérdések

Elméleti kérdések:

1. Mi a hőkapacitás? Adja meg egy tiszta anyag fajlagos és moláris hőkapacitásának definícióját beleértve a mennyiségek jelét és mértékegységét is.
2. Mi a kaloriméter? Milyen lényegi különbséget lát az izotermikus és adiabatikus kaloriméterek között?
3. Hogyan működnek az adiabatikus kaloriméterek? Írja fel azokat az összefüggéseket, amelyeket az ilyen típusú kalorimetriás mérések során használ. Adja meg az egyenletekben szereplő szimbólumok nevét és mértékegységét is.
4. Mi a kalorifer és milyen szerepe van a kalorimetriás mérések, illetve konkrétan a gyakorlat szempontjából? Írja fel a használt egyenletet is, a benne szereplő szimbólumok jelentésének és mértékegységének pontos magyarázatával együtt.
5. Hogyan határozzuk meg a kaloriméter hőközlés hatására bekövetkező ΔT hőmérséklet-változást? Számértékben különbözik-e a Celsius-fokban, illetve Kelvinben megadott hőmérséklet-változás? Miért kell a gyakorlat során elő-, fő- és utószakaszt mérnünk és hogyan tesszük ezt?

Számítási feladatok:

1. Adiabatikus kaloriméter vizébe merülő kaloriferen 6,00 percen keresztül 0,780 A fűtőáramot engedünk át 17,0 V feszültség mellett, s ekkor a kaloriméter hőmérséklete 6,20 °C-kal megemelkedik. Mennyi a kaloriméter hőkapacitása? Feltesszük, hogy nincs energiaveszteség.
2. Egy 700 J K^{-1} hőkapacitású adiabatikus kaloriméterbe 74,009 g tömegű fémdarabot helyezve a kaloriméter hőmérséklete 25,72 °C-ról 27,60 °C-ra emelkedett. A fémdarab kezdeti hőmérséklete 80,80 °C volt. Mennyi a fém fajlagos hőkapacitása?
3. Mennyit változik a kezdetben 22,8°C-os kaloriméter hőmérséklete, miután egy 75,52 g tömegű, 82,6 °C-os fémdarabot helyezünk bele és megvárjuk a termikus egyensúly kialakulását? A kaloriméter hőkapacitása 820 J K^{-1} , a fém fajlagos hőkapacitása $0,234 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$.

103. Elektrolitok vezetése

(Az oldott anyag minőségének és koncentrációjának hatása az oldat elektromos vezetésére)

Feladat: A gyakorlat két részből áll.

- A) Az oldott anyag minőségének hatása az elektromos vezetésre: (i) Azonos koncentrációjú erős, gyenge és nemelektrolit oldatok vezetését mérjük, és a kapott értékeket összehasonlítjuk. (ii) Azonos koncentrációjú, azonos aniont tartalmazó elektrolitok vezetését hasonlítjuk össze. (iii) Azonos koncentrációjú, ismeretlen anyagi minőségű oldatok vezetését mérjük, és megállapítjuk, hogy azok erős, gyenge, vagy nemelektrolitok közé sorolhatók-e be.
- B) Az oldott anyag koncentrációjának hatása az elektromos vezetésre: Különböző koncentrációjú oldatokból álló oldatsor vezetését mérjük erős és gyenge elektrolit esetében is.

Elméleti alapok

Az elektromos áram vezetése szempontjából az anyagokat két nagy csoportra osztjuk: a szigetelők nem, míg a vezetők vezetik az elektromos áramot. Ez utóbbiakban szabad mozgásra képes, töltéssel bíró részecskék vannak, amelyek elektromos potenciálkülönbség hatására egyirányú rendezett mozgást végeznek.

A vezetők két nagy csoportját az elsőrendű vagy elektronvezetők illetve a másodrendű vagy ionvezetők alkotják. Az utóbbiba tartozókat elektrolitoknak is szokás nevezni.

Az elsőrendű vezetőkben (fémek és a grafit) potenciálkülönbség hatására delokalizált elektronok, az elektrolitokban pedig pozitív és negatív töltésű ionok mozdulnak el.

Az elektrolitok lehetnek: (a) olvadék-elektrolitok és

(b) elektrolit-oldatok (ezen belül erős és gyenge elektrolitok).

A sók (ionkristályok) ionjai szilárd állapotban helyhez kötöttek, ezért nem vezetik az elektromos áramot. Olvadékukban azonban már elmozdulhatnak, így olvadékuk elektromos vezető.

A gyakorló kémikus szempontjából a vizes oldatok a legfontosabbak. Maga a kémiailag tiszta víz igen rossz elektromos vezető (dm^3 -ként néhányszor 10^{-7} mol iont tartalmaz), de igen jó oldószere sok vegyületnek. Az ionkristályok kitűnően oldódnak vízben, az apolárisak viszont egyáltalán nem. A kovalens vegyületek közül jól (vagy szerényebb mértékben) azok oldódnak vízben, amelyek polárisak és H-kötésre képesek.

Kovalens vegyület molekuláris állapotban való oldásakor a képződött vizes oldat nem tartalmaz további ionokat a tiszta vízhez képest, ezért nem vezeti az elektromosságot. Az ilyen oldatokat nemelektrolitoknak hívjuk. Nemelektrolit pl. a különféle alkoholok vizes oldata.

Amikor egy vegyület oldódásakor a vízzel való reakció – elektrolitos disszociáció – következtében hidratált ionok jönnek létre, elektrolitoldat keletkezik. A disszociáció egyensúlyra vezető folyamat. Ha az egyensúlyi állandó értéke nagy (azaz a disszociáció gyakorlatilag teljes), erős elektrolitról beszélünk. Ha azonban a disszociációs egyensúlyi állandó kicsi (az ionokra történő disszociáció kis mértékű), gyenge elektrolit jön létre. A sók (ionkristályok), valamint az erős savak és erős bázisok (sósav, salétromsav, alkálifém-hidroxidok, stb.) vizes oldata mindig erős elektrolitként viselkedik. Gyenge elektrolit a gyenge savak és gyenge bázisok (szerves savak többsége, N-tartalmú bázisok, stb) vizes oldata.

Az elektromos vezetőkre érvényes az Ohm-törvény:

$$U = I \cdot R \quad (103-1)$$

ahol U a feszültség (V), I az áramerősség (A), R a vezető ellenállása (ohm, Ω). Az ellenállás függ a homogén vezető anyagi minőségétől és méreteitől:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (103-2)$$

ahol R a vezető ellenállása (ohm), l a vezető hossza (cm), A a vezető keresztmetszete (cm^2), ρ pedig a vezető fajlagos ellenállása. Az anyagi minőségre jellemző állandót (ρ) az egységnyi hosszúságú és egységnyi keresztmetszetű vezető ellenállásaként definiáljuk (SI-egység: $\Omega \text{ m}$; gyakorlati egység: $\Omega \text{ cm}$). Minél kisebb egy vezető ellenállása, annál jobb vezető. Azonos méretű vezetőket összehasonlítva ugyanez mondható a fajlagos ellenállásokról.

Párhuzamosan kapcsolt vezetők eredő ellenállását a (103-3) egyenlet írja le:

$$1/R = 1/R_1 + 1/R_2 + \dots \quad (103-3)$$

Elektrolitok esetén a (103-2) és (103-3) összefüggéseket nem ebben a formában használják, az R helyett annak reciprokával, a G vezetéssel jellemzik a vezetőt:

$$G = 1/R; \text{ mértékegysége } \Omega^{-1} = \text{S (siemens)} \quad (103-4)$$

Így a (103-2) egyenlet megfelelő alakja elektrolit vezetőkre:

$$G = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{A}{l} \quad (103-2a)$$

$1/\rho = \kappa$, neve *fajlagos vezetés* (jele a görög kappa betű), mértékegysége $S\ m^{-1}$ (gyakran $S\ cm^{-1}$). Értelmezésével és meghatározásával a későbbiekben (112. gyakorlat, Elméleti alapok) foglalkozunk.

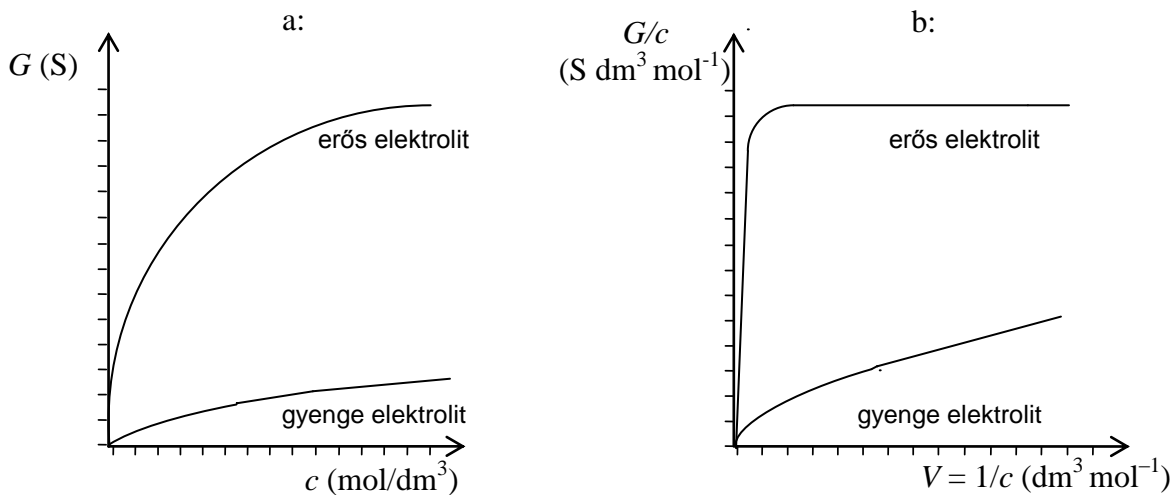
Ezek értelmében minél nagyobb egy elektrolit G vezetése – azonos méretű (azonos hosszúságú és keresztmetszetű) vezetőket összevetve pedig a κ fajlagos vezetése – annál jobban vezet az elektromosságot.

A (103-3) egyenlet megfelelő alakja elektrolitok esetén:

$$G = G_1 + G_2 + \dots \quad (103-3a)$$

Jelentése az, hogy amikor egyidejűleg többféle elektrolit van az oldatban, az eredő vezetés az egyes komponensek vezetéseinek összege.

Az elektrolitok vezetése adott hőmérsékleten az oldatban levő ionok számától és azok töltésétől is függ. Egy erős elektrolit oldáskor teljes mértékben disszociál, így oldatában sokkal több ion van, mint egy azonos koncentrációjú gyenge elektrolitban, ezért vezetése is sokkal nagyobb. A koncentráció növelésével az ionok száma (így a vezetés is) mindkét típusú elektrolit oldatában egyaránt nő. Amint a 103-1.a ábrán látható, a koncentrációfüggés egyik esetben sem lineáris.

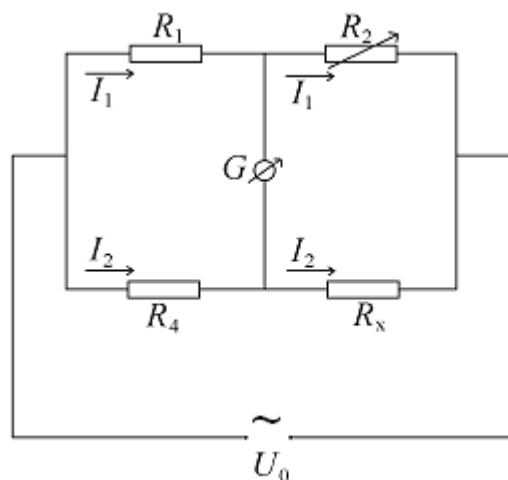


103-1. ábra: Erős és gyenge elektrolitok (a.) vezetése a koncentráció, illetve (b.) egységnyi koncentrációra eső vezetése (G/c) a hígítás függvényében

Bár a növekedés mértéke nem azonos, mégsem észlelhető jellegzetes különbség a koncentráció növekedésével az erős és gyenge elektrolitok $G = f(c)$ függvényének alakjában. Sokkal feltűnőbb a különbség azonban, amikor a κ/c vagy G/c értékeket ábrázoljuk $1/c$, vagyis a *koncentráció reciproka* függvényében (ld.: 103-1.b. ábra). A vezeték koncentrációfüggésének lineáristól való eltérését a koncentráció növelésével ugyanis a gyenge elektrolitok esetén a

disszociációfok csökkenése, erős elektrolitok esetén pedig az ionok egymás mozgását akadályozó, „árnyékoló” hatásának a növekedése okozza, és ez a két különböző ok két különböző típusú függést eredményez.

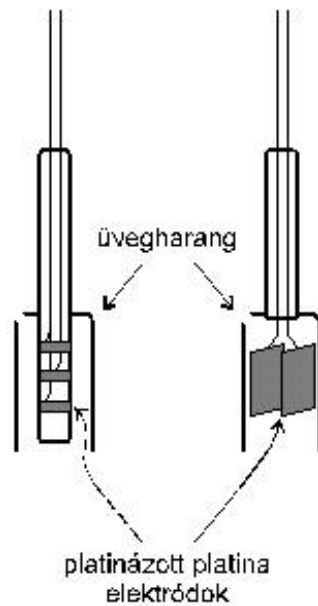
Az oldatok vezetéseinek mérése során tulajdonképpen ellenállást mérünk ún. Wheatstone-hidas kapcsolással:



103-2. ábra: Wheatstone-hidas kapcsolás sematikus rajza

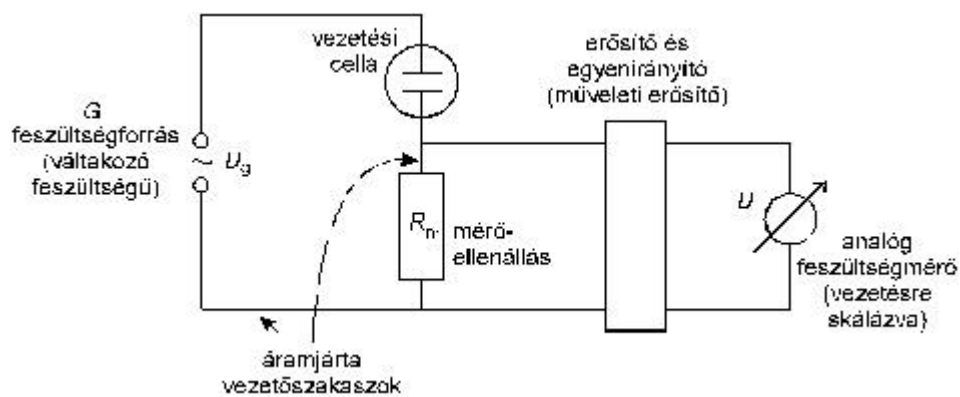
A Wheatstone-hidas kapcsolásnál a négy ellenállás közül az egyik, R_x az ismeretlen, az R_1 és az R_4 értékei egy adott mérésnél ismert, rögzített értékek. Az R_2 változtatható ellenállás, értékét addig módosítjuk, amíg a G galvanométer nulla áramot nem jelez (a híd ki van egyenlítve). A nulla áram azt is jelenti, hogy a galvanométer két vége azonos potenciálon van. Ekkor $I_1 \cdot R_1 = I_2 \cdot R_4$, illetve $I_1 \cdot R_2 = I_2 \cdot R_x$. Átrendezéssel: $R_x = R_2 \cdot R_4 / R_1$.

A mérőberendezés két fő részből áll: a mérő-(harang)elektrodból és a mérőműszerből (konduktométer). A *mérőelektroda* legfontosabb része a 2 db, egymástól adott távolságban rögzített, adott felületű, téglalap alakú platinázott Pt-elektroda. Készülnek olyan harangelektrodok is, amelyek három gyűrű alakú platinázott platina elektroddal rendelkeznek. Azonban ez a 3 elektroda is csak két pólust jelent, mert az alsó és a felső össze van kapcsolva. Az elektrodok környezetét (felül helyenként lyukas) üvegharanggal választjuk el az elektrolit fő tömegétől, ami jól definiált effektív vezetési hossz és keresztmetszet révén fix cellaállandót ad a harangelektrodnak, és egyúttal kizárja a konvektív (azaz az oldat keveredéséből származó) áramokat. (103-3. ábra) Mérés közben a harangelektroda tetején lévő lyukaknak az elektrolit-felszín alatt kell lennie. Különösen fontos ezt betartani titrálásoknál és reakciók követésénél.



103-3. ábra: Harangelektrod sematikus rajza

Amikor az elektródokra gyenge váltóáramot[#] kapcsolunk, az elektródok közé került ionok vándorolni kezdenek a saját töltésükkel ellentétes töltésű elektród irányába, azaz vezetik az áramot. A mérőműszer az elektródok közötti oldat ellenállásán eső feszültséget méri, skáláján pedig a G (vezetés) értékét mutatja.



103-4. ábra: A konduktométer működési elve

A konduktométer használati utasítását a helyszínen találja.

[#] Egyenáram jelen esetben nem használható, mert annak hatására elektrolízis indulna meg, s ez megváltoztatná az elektródok potenciálját (polarizáció).

Kísérleti útmutató

I. Otthon előre elvégzendő feladat:

- I/1. Ismétlje át az SI mértékrendszerben használatos előtagok jelentését!
- I/2. A 103-1. táblázat kitöltésével állapítsa meg a példaként felsorolt anyagokra, hogy vizes oldatban erős, gyenge vagy nemelektrolitként viselkednek. Írja fel az esetlegesen végbemenő disszociáció során keletkező anionok és kationok nevét, a disszociáció kémiai egyenletét.
- I/3. Rajzolja le a Wheatstone-féle híd kapcsolási rajzát, és egy pár mondatban magyarázza el annak lényegét!

Szükséges anyagok, eszközök:

- ✓ desztillált víz
- ✓ 0,0100 mol/dm³ HX-oldat (X = Cl⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻ stb.)
- ✓ 0,0100 mol/dm³ karbonsavoldat (RCOOH, ahol R = H; CH₃ stb.)
- ✓ 0,0100 mol/dm³ KX-oldat
- ✓ 0,0100 mol/dm³ NaX-oldat
- ✓ 0,0100 mol/dm³ alkohol (R'OH, ahol R = CH₃; C₃H₇ stb.) vizes oldata
- ✓ 2 db 0,0100 mol/dm³ ismeretlen anyagot tartalmazó oldat
- ✓ 6 db különböző koncentrációjú HX és 6 db ugyanolyan koncentrációjú RCOOH-oldat
- ✓ 25 cm³-es főzőpoharak
- ✓ konduktométer, hozzá kapcsolódó mérőelektróddal, használati utasítással

II. Mérési feladat: A vezetés függése az oldott anyag minőségétől

- II/1. 25 cm³-es főzőpohárban mérje meg a desztillált víz vezetését. Ha 10 μS-nél nagyobb értéket mér, mossa le az elektródot többször, a poharat is öblítse át, majd mérje meg újra. Ezt addig ismétlje, míg két öblítés után azonos értéket nem kap.
- II/2. 25 cm³-es főzőpohárba öntve ebben a sorrendben mérje meg a 0,0100 mol/dm³ koncentrációjú alkohol- (R'OH), karbonsav- (RCOOH), NaX-, KX- és HX-oldat vezetését (az X, R valamint R' helyére a kiadott vegyszernek megfelelő vegyjeleket tüntesse fel). Az egyes mérések után desztillált víz helyett a soron következő oldattal öblítse a főzőpoharat és az elektródot. A kapott értékek alapján melyik lehet a nemelektrolit, a gyenge elektrolit és az erős elektrolit? Eredményeit és megállapításait jegyezze fel a 103-2.

táblázat megfelelő celláiba. Ügyeljen arra, hogy a mért értékeket siemens mértékegységgel adja meg.

II/3. Mossa tisztára az elektródot desztillált vízzel.

II/4. 25 cm³-es főzőpohárba töltve mérje meg a két ismeretlen oldat vezetését. Az egyes mérések előtt desztillált víz mellett a soron következő oldattal is öblítse át a főzőpoharat és az elektródot A kapott értékek alapján a két ismeretlen oldat nemelektrolit, gyenge elektrolit vagy erős elektrolit? Eredményeit és megállapításait jegyezze fel a 103-2. táblázat megfelelő celláiba.

II/5. Mossa tisztára az elektródot.

III. Mérési feladat: A vezetés függése a koncentrációtól

III/1. A leghígabb oldattal kezdve, 25 cm³-es főzőpohárba töltve mérje meg az $1,00 \cdot 10^{-3}$; $5,00 \cdot 10^{-3}$; $1,00 \cdot 10^{-2}$; $5,00 \cdot 10^{-2}$; 0,100 és 0,500 mol/dm³ koncentrációjú karbonsavoldatok vezetését úgy, hogy az egyes mérések után desztillált víz helyett a soron következő oldattal öblítse a főzőpoharat és az elektródot. Eredményeit a 103-3. táblázatba jegyezze fel.

III/2. Mossa tisztára az elektródot.

III/3. Ismételje meg a III/1. pontban leírtakat a HX-oldatokkal is. Eredményeit a 103-3. táblázatba jegyezze fel.

III/4. Mossa tisztára az elektródot.

IV. A mérési adatok feldolgozása:

IV/1. Az ismeretlen oldatok vezetését összevetve az ismertekével döntse el az adott ismeretlenről, hogy az erős elektrolit, gyenge elektrolit vagy nemelektrolit.

IV/2. A 103-4. táblázat fennmaradó celláinak értelemszerű kitöltésével számítsa ki mindkét méréssorozat adatainak felhasználásával a vezetés és a koncentráció hányadosát (G/c) és az egyes karbonsav- és HX-oldatok *hígítását* (V)! Hígításon az oldat azon térfogatát értjük, amely éppen 1,00 mol oldott anyagot tartalmaz. A meghatározásból következően $V = 1/c$, ahol c az oldat molaritása.

IV/3. Ábrázolja mm-papíron az RCOOH és a HX esetében is (összesen négy ábra)...

a) a mért G -értékeket a c koncentráció függvényében,

b) a G/c adatokat a V hígítás függvényében!

Ügyeljen a tengelyek megfelelő beosztására, hogy az erős és a gyenge sav eltérő nagyságrendű értékeit azonos ábrán tudja feltüntetni! Elemezze a kapott görbéket a bevezetőben leírtak alapján!

V. Diskusszió:

Szövegesen értékelje a kapott mérési és számítási eredményeket, ábrákat a következő, ajánlott szempontok felhasználásával:

- Mekkora különbséget talált az azonos koncentrációjú erős elektrolit, gyenge elektrolit, illetve a nemelektrolit vezetése között? Meg tudta-e állapítani egyértelműen a mérések alapján, milyen jellegű volt a két ismeretlen oldat? Fontos volt-e, hogy mindegyik összehasonlított oldat azonos koncentrációjú legyen?
- Mekkora különbséget talált az azonos koncentrációjú erős elektrolitok vezetése között? Jelentős-e a különbség a sav és a sók vezetése között? Ha igen, akkor hogyan magyarázható ez? Milyen sorrend állapítható meg a kationok vezetésével kapcsolatban? Megegyezik-e ez a sorrend az ionméreteik szerintivel? Milyen kapcsolat lehet-e két paraméter között?
- Függ-e a vezetés a koncentrációtól? Nő vagy csökken a vezetés a koncentráció növelésével? Az ábra alapján mutatkozik-e jellegzetes különbség a gyenge és az erős elektrolit vezetésének koncentrációfüggésében?
- Van-e jellegzetes különbség a G/c hígítástól való függésében az erős és a gyenge elektrolit között? Magyarázza meg a tapasztalatait!

Függelék

103-1. táblázat: Elektrolitok disszociációja

anyag	Milyen elektrolit? (erős, gyenge, nem-)	Az elektrolitos disszociáció (ha van) egyenlete, kation, anion neve.
salétromsav		
Na-nitrát		
K-nitrát		
ecetsav		
metanol		

103-2. táblázat: Elektrolitok csoportosítása vezetésük mérésével

anyag	G (S)	Milyen elektrolit? (erős, gyenge, nem-)
0,0100 mol/dm ³ R'OH		
0,0100 mol/dm ³ RCOOH		
0,0100 mol/dm ³ HX		
0,0100 mol/dm ³ ismeretlen I.		
0,0100 mol/dm ³ ismeretlen II.		

103-3. táblázat: Gyenge és erős sav vezetésének függése az oldat koncentrációjától

	c (mol/dm ³)	V (dm ³ /mol)	RCOOH		HX	
			G (S)	G/c (Sdm ³ mol ⁻¹)	G (S)	G/c (Sdm ³ mol ⁻¹)
1.	0	—		—		—
2.	1,00·10 ⁻³					
3.	5,00·10 ⁻³					
4.	1,00·10 ⁻²					
5.	5,00·10 ⁻²					
6.	0,100					
7.	0,500					

Ellenőrző kérdések

Elméleti kérdések:

1. Elektromos vezetők fogalma és csoportosítása.
2. Fogalmazza meg Ohm törvényét vezetőszakaszra. Mi a törvényben szereplő mennyiségek jele és mértékegysége? A vezetés és a fajlagos vezetés fogalma, jele, mértékegysége.
3. Hogyan változik a gyenge- és az erős elektrolitok fajlagos vezetése a koncentrációval? Mi lehet a magyarázat?
4. Hogyan változik a gyenge- és az erős elektrolitok fajlagos vezetése és koncentrációjának hányadosa (κ/c) a koncentrációval? Mi lehet a magyarázat?
5. Hogyan, milyen berendezéssel mérjük az elektrolitok vezetését? Miért használunk váltakozó áramot a mérés során? Miért vezet a desztillált víz?

Számítási feladatok:

1. Egy $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú KCl-oldattal megtöltött edény ellenállása $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -on $420,0 \text{ } \Omega$. Mekkora a KCl-oldat dm^3/mol -ben kifejezett hígítása (V)? Mekkora a G/c érték erre az oldatra, ahol G az oldat vezetése, c pedig az oldat koncentrációja?
2. Számítsuk ki a két egymással párhuzamosan elhelyezkedő egymástól $1,50 \text{ cm}$ -re levő elektród felületét, ha KCl-oldatba merítve az elektródot és mérve a vezetést az $0,0444 \text{ ohm}^{-1}$ -nek adódott. Ismert még, hogy a KCl-oldat fajlagos ellenállása $60,0 \text{ ohm cm}$.
3. Egy konduktometriás cellába töltött $2,000 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú CuSO_4 -oldat ellenállása $1440 \text{ } \Omega$. Mennyi a CuSO_4 -oldatra a G/c hányados, ahol G az oldat vezetése, c pedig az oldat koncentrációja?
4. Egy konduktometriás cellába töltött $0,010 \text{ M}$ -os KCl-oldat vezetése $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -on $4,50 \text{ mS}$. Ugyanebbe az edénybe töltött $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ -os ecetsavoldaté $44,1 \text{ } \mu\text{S}$. Számoljuk ki a G/c hányadost az ecetsavra és a KCl-oldatra is.

104. Spektrofotometria

(Színes oldott anyag koncentrációjának a meghatározása)

Feladat: A gyakorlat három részből áll.

- (i) Színes vegyületet ismert koncentrációban tartalmazó oldat abszorpciós spektrumának felvétele: különböző hullámhosszakon megmérjük az oldat fényelnyelését, és meghatározzuk a legnagyobb fényelnyeléshez tartozó hullámhosszat.
- (ii) Különböző koncentrációjú oldatokat készítünk, és megmérjük ezek fényelnyelését az abszorpciós maximum hullámhosszán. Az abszorbanciát ábrázolva a koncentráció függvényében, ellenőrizzük a Lambert–Beer-törvény érvényességét. Érvényesség esetén a pontokra kalibrációs egyenest illesztünk, és az egyenes meredekségéből kiszámítjuk a moláris abszorpciós koefficiensét.
- (iii) Megmérjük az adott anyagot ismeretlen koncentrációban tartalmazó oldat fényelnyelését. A kalibrációs görbéről leolvassuk a mért abszorbanciához tartozó koncentrációt, és összehasonlítjuk a moláris abszorpciós koefficiens alapján kiszámított értékkel.

Elméleti alapok

A spektroszkópia az anyagi részecskék energiaállapotának megváltozását előidéző, vagy e változást kísérő sugárzásokat tanulmányozza. Alcsoportja, a spektrofotometria a fényabszorpció mérésével, minőségi- és mennyiségi analitikai célokra való alkalmazásával foglalkozik. Széles körben használják kémiai reakciók egyensúlyi és kinetikai tanulmányozására, valamint molekulák szerkezetvizsgálatára is.

A fényelnyelés törvényei:

Ha fény jut anyagi közegbe, akkor annak egy része a határfelületen visszaverődik, másik része a közegben elnyelődik, harmadik része pedig a közegen áthalad. A spektrofotometria szempontjából a fényelnyelés a lényeges. Ha I_0 intenzitású fény egy abszorbeáló anyag l cm vastagságú rétegén halad át, intenzitása I -re csökken. Az intenzitás csökkenése kapcsolatos az anyagi rendszer minőségével, összetételével, az áthaladt fény hullámhosszával, az anyagi közegben megtett úttal (un. rétegvastagsággal, vagy más néven optikai úthosszal) és a hőmérséklettel. Egy adott hullámhosszon és hőmérsékleten a kvantitatív összefüggést a **Lambert-törvény** adja meg:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\alpha \cdot l}; \text{ vagy más formában } \frac{I}{I_0} = 10^{-\alpha \cdot l} \quad (104-1)$$

ahol α a lineáris abszorpciós együttható, amely számszerűleg megegyezik annak a rétegvastagságnak a reciprokéval, amelyen áthaladva a fényintenzitás az eredeti értékének a tizedére csökken. Az abszorpciós együttható az anyagi minőség és a fény hullámhosszának a függvénye. Az I/I_0 hányadost transzmittanciának (T) nevezzük. Ennek értéke 0,00 és 1,00 (vagyis 0,00 és 100 %), azaz a teljes fényelnyelés és a tökéletes átlátszóság között változhat.

Azok az anyagok, amelyeknek az abszorpciós együtthatója a színek látható részében ($\lambda = 400-800$ nm) független a hullámhossztól, fehér fényen színtelenek (fehérnek, szürkének, feketének) látszanak. A színes anyagok abszorpciós együtthatója egy vagy több hullámhosszon lényegesen nagyobb, mint a többin (abszorpciós maximum), melynek helye és nagysága az illető anyagra jellemző, ezért bizonyos esetekben annak azonosítására is használható. A következő táblázat mutatja, hogy milyen összefüggés van egy anyag látható színe és az anyag abszorpciós maximumának helye (az elnyelt fény színe vagy hullámhossza) között. Ha ugyanis az összetett fehér fényből az anyag egy adott hullámhosszú fényt elnyel, az áthaladó egyéb komponensek az ún. komplementer színt adják.

104-1. táblázat: Az oldat látható színe és az elnyelt fény színe közötti kapcsolat

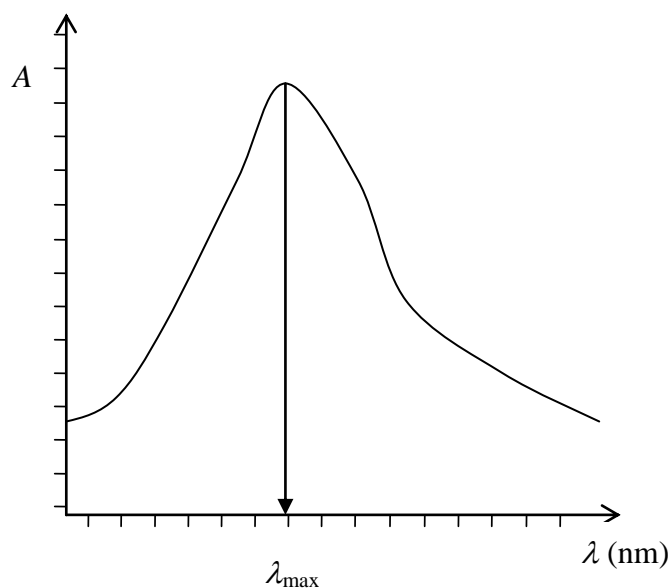
az oldat látható színe	az elnyelt fény színe (körülbelüli hullámhossz)
sárgás-zöld	ibolya (400 nm)
sárga	kék (450 nm)
vörös	kékes zöld (500 nm)
lila	zöld (550 nm)
kék	sárga (600 nm)
kékes zöld	vörös (650 nm)

A fényelnyelést szokás a fény hullámhosszának, hullámszámának, esetleg frekvenciájának függvényében ábrázolni. Az így nyert görbéket *abszorpciós spektrumoknak* nevezzük (104-1. ábra).

A gyakorlatban legtöbbször oldatokkal dolgozunk. Az oldatok elnyelőképességére vonatkozik a Beer-féle törvény. Ennek értelmében az oldott anyag abszorpciós együtthatója olyan hullámhosszon, amelyen az oldószer nem, csupán az oldott anyag abszorbeál, arányos a koncentrációval (c , mol/dm³), feltéve, hogy hígításkor az oldott anyag nem megy át molekuláris változáson:

$$\alpha = \varepsilon \cdot c \quad (104-2)$$

ahol ε az oldott anyag koncentrációtól független moláris abszorpciós együtthatója (koefficiense).



104-1. ábra: A fényelnyelés változása a hullámhossz függvényében (abszorpciós spektrum)

Az oldatkémia területén a fényintenzitás csökkenésének mértékéül a transzmittancia helyett célszerű annak negatív logaritmusát használni, amit abszorbanciának (A) nevezünk:

$$A = -\lg T = \alpha \cdot l = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (104-3)$$

A T , az α és az A dimenzió nélküli számok. Az ε moláris abszorpciós együttható mértékegysége SI-ben $\text{mol}^{-1} \text{m}^2$, a gyakorlatban azonban elterjedten a $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$ egységet használják.

A Lambert és a Beer-törvény egyesítésével egy oldat i fényelnyelő komponensére felírható a következő összefüggés:

$$A_i = \varepsilon_i \cdot c_i \cdot l \quad (104-4)$$

A Lambert–Beer-törvény tehát kimondja, hogy az i oldott anyag abszorbanciája egyenesen arányos a koncentrációjával és azzal a rétegvastagsággal, amelyen a fény áthalad. Az arányossági tényező az anyag ε_i moláris abszorpciós együtthatója. Fontos megjegyezni, hogy a koncentrációváltozással járó kémiai folyamatok, mint pl. disszociáció, asszociáció, szolvatációs állapot megváltozása esetén a törvény nem érvényes. Ilyen esetekben a Lambert–Beer-törvénytől való eltérés gondos vizsgálatából kvantitatív következtetések vonhatók le a megfelelő kémiai folyamatra.

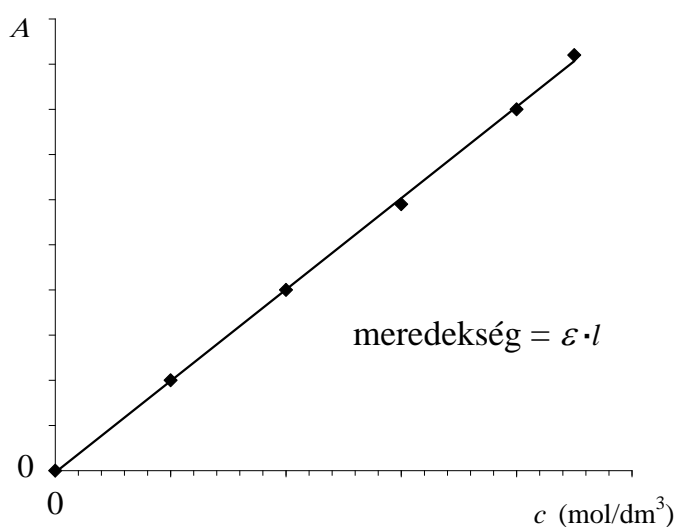
Koncentrációmeghatározás a Lambert–Beer-törvény alapján:

A Lambert–Beer-törvény híg oldatokra érvényes határtörvény. Adott kísérleti körülmények (azonos monokromatikus sugárforrás, állandó hőmérséklet, azonos oldószer és küvetta) esetén ε és l ismeretében meghatározhatjuk az abszorbeáló anyag koncentrációját. Ha a meghatározandó oldott anyagon kívül az oldat más fényelnyelő komponenst nem tartalmaz, elegendő egyetlen hullámhosszon megmérni az abszorbanciát, mégpedig célszerűen az abszorpciós görbe egyik maximumán. Minél nagyobb ugyanis az illető anyag abszorpciós együtthatója az adott hullámhosszon, annál érzékenyebben változik az oldat fényelnyelése a koncentrációval. Ekkor a Lambert–Beer-törvény szerint az oldat abszorbanciája egyenesen arányos az oldott anyag koncentrációjával. A mért abszorbanciából, ε és l ismeretében a koncentráció kiszámítható:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l, \text{ azaz } c = \frac{A}{\varepsilon \cdot l} \quad (104-4a)$$

Ha nem ismerjük a moláris abszorpciós együtthatót, kísérletileg kell meghatározni. Ismert koncentrációjú oldatok abszorbanciájának mérése alapján megszerkesztjük az $A = f(c)$ hitelesítő görbét, ami a Lambert–Beer-törvény érvényessége esetén origón átmenő egyenes. Az egyenes meredekségéből ε könnyen kiszámítható (104-2. ábra).

A spektrofotometriás mérések során arra kell törekedni, hogy a mért abszorbancia lehetőleg 0,1 és 1,0 között legyen. Ez a küvetta (rétegvastagság) és a koncentráció-intervallum megfelelő megválasztásával érhető el. Az abszorbanciamérés relatív hibája annál nagyobb, minél inkább kiesik ebből a tartományból a mért érték.



104-2. ábra: Az oldat abszorbanciája a koncentráció függvényében

Spektrofotométerek: az abszorbanciamérés eszközei

A spektrofotométer fő részei: sugárforrás, monokromátor, rés, minta, detektor, regisztráló. A *sugárforrás* fényét a *monokromátor* felbontja. Megfelelő lencsék és tükrök rendszerén át jut a monokromatizált fény egy *résen* keresztül a mintára. A mintába belépő és onnan kilépő fény intenzitását a *detektor* hasonlítja össze, és *elektromos jellé* alakítja. Az elektromos jel jut a regisztrálóra, vagy digitalizálás után számítógépre.

Sugárforrások:

Folytonos színeképek előállítására a látható színek tartományban wolframszálas izzólámpák használatosak. Ultraibolya sugárforrásként alkalmasak a különböző gáztöltésű lámpák (hidrogénlámpa, deutériumlámpa, xenonlámpa). Ezek megfelelő gázzal töltött kvarccsövek, amelyekben alkalmas elektródák között elektromos ívkisülést generálnak. A lámpák által kibocsátott sugárzás 180 és 400 nm között folytonos. Monokromatikus sugárzás előállítására az ultraibolya és főként a látható tartományban a vonalszegény, de intenzív vonalakat kibocsátó gázkisülési csövek (spektrállámpák) is alkalmasak, mivel az egyes vonalak monokromátorral vagy szűrőkkel nagyon jól elválaszthatók.

Színszűrők, monokromátorok:

A folytonos színeképből a szükséges színek tartományt a szelektív *optikai szűrőkkel* választjuk ki. Keskenyebb színek tartományt monokromátorral választható ki. A monokromátor lelke a felbontó elem, amely egy prizma vagy optikai rács. A belépő fehér fény a felbontó elemen áthaladva különböző hullámhosszúságú alkotókra bomlik. A különböző hullámhosszúságú sugarakat a felbontó egység forgatásával lehet a rögzített helyzetű kilépőresre vetíteni.

Mintatartók:

A folyadék mintákat precíziós küvettákba töltve helyezik be a spektrofotométerbe. Rendszerint 1 mm és 10 cm közötti rétegvastagságú küvettákat készítenek, de vannak ennél sokkal vékonyabbak és vastagabbak is. A vastagságot nagyon pontosan megadják. Fontos, hogy a küvetta fala minél kevesebb fényt nyeljen el a vizsgált színek tartományban. Látható tartományban üvegből, plexiből, míg ultraibolya tartományban kvarcból készült küvettákat lehet használni. Ez utóbbiak különösen drágák. A fény útjába eső oldalakat nagyon gondosan tisztán kell tartani, kézzel megérinteni nem szabad, mert az elszennyeződött, zsíros felületen a fény szóródik, elnyelődik. Minden esetben a fény útjába nem kerülő, mattított felületnél fogjuk meg a küvettákat. Vannak speciális változtatható rétegvastagságú mintatartó edények is. Esetenként termosztálható, és keverővel ellátott tartókat is használnak.

Detektorok:

A sugárzások intenzitásának mérésére számos eszközt fejlesztettek ki. A modern UV-VIS spektrofotométerekben a fényelektromos érzékelők használatosak. Ezek a sugárzást az intenzitással arányos elektromos jellé alakítják át.

Regisztrálók:

A régebbi építésű készülékek elektromechanikus regisztrálóval vannak felszerelve. Ma már jobbra számítógépekkel kapcsolják össze a spektrofotométereket, és megfelelő adatkezelő programokkal dolgozzák fel a digitalizált adathalmazokat.

Spektrofotométer típusok:

Egysugaras készülékek:

A fényútba az összehasonlító oldószerezrel, illetve a mérendő oldattal töltött küvetta felváltva tolható be. Amikor az összehasonlító küvetta helyezzük a sugár útjába, megfelelő kompenzációval a detektorként használt fotocella áramát úgy állítjuk be, hogy a továbbiakban a 0,000 abszorbanáciát jelentse. Ezután kicseréljük az összehasonlító a mérendő oldatot tartalmazó küvettaival, és mérjük az abszorbanáciát. Mivel mind a fényforrás sugárzásának intenzitása, mind a fotocella érzékenysége nagymértékben függ a fény hullámhosszától, az előzetes kompenzációt minden egyes hullámhosszon külön el kell végezni.

Kétsugaras készülékek:

Egy forgó szektortükör segítségével automatikusan gyorsan váltogatva vezet át a monokromatizált fényt az összehasonlító és a mérendő oldatot tartalmazó küvetta. Így a fény időben gyorsan váltakozva a két küvetta át ugyanarra a fotocellára jut. A feszültség váltakozása arányos lesz a fényintenzitás váltakozásával, így az abszorbancia mérhető. Kétérzékelős berendezések is vannak forgalomban, amikor a fénysugarat kettéosztják, és az egyik az oldószert, a másik pedig az oldatot tartalmazó küvetta halad át. A két intenzitást két érzékelővel egyidejűleg mérik.

A teljes abszorpciós görbe felvételéhez általában regisztráló spektrofotométereket használnak. Az ilyen készülékekben a fotocella spektrális érzékenységének megfelelő belépő fényintenzitást a résszélesség automatikus állításával érik el.

A gyakorlaton KMnO_4 -, illetve K_2CrO_4 -oldatok koncentrációját határozzuk meg spektrofotometriásan. A mérésekhez egysugaras spektrofotométert használunk.

Kísérleti útmutató

I. Otthon előre elvégzendő feladat

Számítsa ki, hogy a gyakorlatbeosztásnak megfelelő törzsoldatból kiindulva milyen térfogatokat kell kimérnie 100,00 cm³-es mérőlombikokba, hogy az adott koncentrációjú oldatokból álló oldatsort megkapja. Számításaihoz a 104-1. táblázat adatait használja fel, eredményeit szintén a 104-1. táblázatban tüntesse fel!

Vagy az (a), vagy a (b) feladatot kell elvégezni, a félév elején elkészített beosztásnak megfelelően, azaz (104/a gyakorlat) KMnO₄-oldattal, vagy (104/b gyakorlat) K₂CrO₄-oldattal kell dolgozni.

Szükséges anyagok, eszközök:

- ✓ ismert koncentrációjú törzsoldat (KMnO₄ vagy K₂CrO₄)
- ✓ desztillált víz (spricflaskában)
- ✓ 100,00 cm³-es mérőlombikok
- ✓ osztott és hasas pipetták
- ✓ üveg küvetta tartóban
- ✓ kisméretű főzőpoharak
- ✓ spektrofotométer használati utasítással

II. Mérési feladat: Az oldat spektrumának felvétele

II/1. Hígítsa 100,00 cm³-es mérőlombikban tízszeresére a kapott törzsoldatot.

II/2. A spektrofotométerrel különböző hullámhosszaknál mérje meg a hígított oldat fényelnyelését. A fotométer használati utasítása a készülék mellett található a laboratóriumban.

II/3. 10 nm-enként mérje az oldat abszorbanciáját, úgy, hogy minden egyes hullámhossznál először az összehasonlító oldatként használt desztillált vízre elvégzi az abszorbancia 0-ra állítását. Ügyeljen arra, hogy a fényútba a küvetta megfelelő oldala kerüljön. Mérés előtt papírvattával törölje meg a küvetta oldalát és ellenőrizze, hogy a küvetta buborékmentesen legyen feltöltve.

KMnO₄-oldat esetén: 460-580 nm hullámhossztartományban,

K₂CrO₄-oldat esetén: 330-420 nm hullámhossztartományban végezze a mérést.

Eredményeit tüntesse fel a 104-2. táblázatban.

II/4. Ábrázolja mm papíron a mért abszorbancia értékeket a hullámhossz függvényében. Állapítsa meg az abszorpciós maximumhoz tartozó hullámhosszt. A továbbiakban ezen a hullámhosszon végzi a méréseket.

III. Mérési feladat: A kalibrációs egyenes elkészítése és a Lambert–Beer-törvény érvényességének a tanulmányozása

- III/1. Az otthon elvégzett számolási feladat (1. táblázat) eredményeit felhasználva készítsen 100,00 cm³-es mérőlombikokban öt különböző, pontosan ismert koncentrációjú KMnO₄ (104/a gyakorlat) vagy K₂CrO₄-oldatot (104/b gyakorlat).
- III/2. Mérje meg ezeknek az oldatoknak az abszorbanciáját az abszorpciós maximumnak megfelelő hullámhosszon. A mérést először tiszta vízzel (0 koncentráció), majd a leghígabb, s egyre töményebb oldatokkal végezze. Az egyes mérések között így a küvétát nem szükséges elmosogatni, csupán a soron következő oldattal kétszer kiöblíteni. Eredményeit tüntesse fel a 104-3. táblázatban.
- III/3. Ábrázolja milliméterpapíron a mért abszorbanciákat a koncentrációk függvényében. Ha érvényes a Lambert–Beer-törvény, akkor egyenest kell kapnia.
- III/4. Számítsa ki a moláris abszorpciós együtthatót az egyenes meredeksége alapján, a 104-2. ábrának megfelelően. Jegyezze fel az eredményt a 104-3. táblázatba. Tüntesse fel a meredekség és ε mértékegységét is!

IV. Mérési feladat: Az ismeretlen koncentrációjú KMnO₄- vagy K₂CrO₄-oldat koncentrációjának a meghatározása

- IV/1. Mérje meg az ismeretlen koncentrációjú oldat fényelnyelését az abszorpciós maximumnak megfelelő hullámhosszon.
- IV/2. Ha az abszorbancia nagyobb mint 1, becsülje meg, hogyan kell hígítani az oldatot pipetta és mérőlombik felhasználásával (a pontos hígítás nagyon fontos!) úgy, hogy az abszorbancia 0,1-1,0 közötti érték legyen. Számoljon ki három különböző, pontosan elvégezhető mértékű hígítást, számolási eredményeit tüntesse fel a 104-4. táblázatban.
- IV/3. Végezze el a hígítást mindhárom esetben, és mindegyik esetben mérje meg az oldatok abszorbanciáját az abszorpciós maximumnak megfelelő hullámhosszon. Eredményeit jegyezze fel a 104-4. táblázatba.
- IV/4. Fejezze be a 104-4. táblázat kitöltését. Számítsa ki a hígított oldatok koncentrációját az előzőleg meghatározott moláris abszorpciós együttható segítségével, majd az eredeti oldat koncentrációját. A számításoknál ne feledje figyelembe venni a hígítást. Átlagolja az eredményeket.

V. Diszkusszió

Szövegesen értékelje a kapott mérési és számítási eredményeket, ábrákat a következő, ajánlott szempontok felhasználásával:

- Milyen alakú abszorpciós spektrumot kapott? Az elnyelési maximum hullámhosszára kapott érték megegyezett-e az oldat látható színe alapján várhatóval?
- Érvényes-e a Lambert–Beer-törvény a kiválasztott hullámhosszon, a vizsgált koncentrációtartományban a mért adatok alapján? Miből állapította meg? Mennyire illeszkedtek a pontok egy egyenesre?
- Miért kellett az ismeretlen koncentrációjú oldat koncentrációjának meghatározásakor az oldatot úgy hígítani, hogy az abszorbancia 0,1-1,0 közötti érték legyen?
- Mennyire véli pontosnak a meghatározott koncentrációt? Mi lehet a fő hibaforrás?

Függelék

104-1. táblázat: A tözsoldatok hígítása

104/a gyakorlat KMnO ₄ törzsoldat (to.) koncentrációja: 0,00200 mol/dm ³		104/b gyakorlat K ₂ CrO ₄ törzsoldat koncentrációja: 0,00100 mol/dm ³	
készítendő oldat	hígítandó törzsoldat térfogata	készítendő oldat	hígítandó törzsoldat térfogata
1.: V=100,00 cm ³ c = 4,00·10 ⁻⁴ mol/dm ³	V(to.) =cm ³	1.: V=100,00 cm ³ c = 1,00·10 ⁻⁴ mol/dm ³	V(to.) =cm ³
2.: V=100,00 cm ³ c = 3,20·10 ⁻⁴ mol/dm ³	V(to.) =cm ³	2.: V=100,00 cm ³ c = 8,00·10 ⁻⁵ mol/dm ³	V(to.) =cm ³
3.: V=100,00 cm ³ c = 2,40·10 ⁻⁴ mol/dm ³	V(to.) =cm ³	3.: V=100,00 cm ³ c = 6,00·10 ⁻⁵ mol/dm ³	V(to.) =cm ³
4.: V=100,00 cm ³ c = 1,60·10 ⁻⁴ mol/dm ³	V(3.) =cm ³	4.: V=100,00 cm ³ c = 4,00·10 ⁻⁵ mol/dm ³	V(3.) =cm ³
5.: V=100,00 cm ³ c = 8,00·10 ⁻⁵ mol/dm ³	V(4.) =cm ³	5.: V=100,00 cm ³ c = 2,00·10 ⁻⁵ mol/dm ³	V(4.) =cm ³

104-2. táblázat: Az abszorpciós spektrum adatai

Vizsgált oldat: mol/dm ³ koncentrációjú-oldat			
λ (nm)	A	λ (nm)	A
Az abszorpciós maximum helye: $\lambda_{\max} = \dots\dots\dots$ nm			

104-3. táblázat: A kalibrációs görbe adatai

Oldat sorszáma	c (mol/dm ³)	A
1.		
2.		
3.		
4.		
5.		
meredekség =		$\varepsilon =$

104-4. táblázat: Az ismeretlen oldat koncentrációjának meghatározása

Hígított oldat sorszáma	A 100,00 cm ³ -re hígított, ismeretlen oldat mennyisége (cm ³)	A	$C_{\text{hígított oldat}}$ (mol/dm ³)	$C_{\text{eredeti oldat}}$ (mol/dm ³)
1h.				
2h.				
3h.				
				$C_{\text{átlag}} = \dots\dots\dots$ mol/dm ³

Ellenőrző kérdések

Elméleti kérdések:

1. Mi a transzmittancia, és milyen értékek között változhat? Mi az abszorbancia, és milyen értékek között változhat? Milyen hullámhossz tartományba eső fénysugarakat nyelhetnek el a színes oldatok? Milyen összefüggés áll fenn az elnyelt fény és az oldat látható színe között?
2. Írja fel a Lambert–Beer-törvényként ismert összefüggést. Adja meg az egyenletben szereplő szimbólumok jelentését és leggyakrabban használt mértékegységét, az egyenlet érvényességének feltételeit.
3. Mit nevezünk abszorpciós spektrumnak? Hogyan kell felvenni egy színes oldat abszorpciós spektrumát?
4. Mit nevezünk moláris abszorpciós együtthatónak és hogyan határozzuk meg? Értéke függ-e az elnyelt fény hullámhosszától?
5. Spektrofotométerek típusai és fő részei.

Számítási feladatok:

1. Milyen térfogatú $1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ koncentrációjú KMnO₄-oldatot kell 50 cm³-re hígítani, hogy (a) $2,5 \cdot 10^{-4}$ M-os; illetve (b) $1 \cdot 10^{-4}$ M-os oldatot kapjunk?
2. Mennyi lesz annak az oldatnak a koncentrációja, amelyet úgy készítettünk, hogy előbb egy $5 \cdot 10^{-3}$ M-os KMnO₄ törzsoldatból 20,0 cm³-t 50 cm³-re hígítottunk, majd a hígított oldatot tovább hígítottuk 25-szörösére?
3. Mekkora a KMnO₄ moláris abszorpciós együtthatója $\lambda = 530$ nm-en a következő mérési adatok alapján? A $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ koncentrációjú oldat fényelnyelése 1,02 cm-es küvettában mérve 0,582-nek, a $4,5 \cdot 10^{-4}$ M-osé pedig 1,048-nak adódott.
4. Mekkora annak a KMnO₄-oldatnak a koncentrációja, amely 20-szorosára hígított oldatának fényelnyelése 540 nm-en, 1,0 cm-es küvettában mérve 1,02, moláris abszorpciós együtthatója $2310 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ volt?

105. Gázvolumetria

(Szilárd minta NaHCO_3 -tartalmának meghatározása a fejlődött CO_2 térfogata alapján)

Feladat: A gyakorlat során szilárd minta NaHCO_3 tartalmát kell meghatározni gázvolumetriás módszerrel. A lejátszódó kémiai reakció sztöchiometriájának, valamint a fejlődő szén-dioxid térfogatának, hőmérsékletének és nyomásának ismeretében kiszámítjuk a $\text{CO}_{2(g)}$, illetve a $\text{NaHCO}_{3(s)}$ anyagmennyiségét, majd tömegét, végül a minta NaHCO_3 -tartalmát tömeg%-ban.

Elméleti alapok

A gázvolumetria olyan analitikai módszer, amely gázok térfogatának mérésén alapszik. Minden olyan esetben használható, amikor egy reakció során – ismert sztöchiometria szerint – gáz fejlődik, vagy nyelődik el.

A folyamat során fejlődött gázt un. gázbürettában fogjuk fel és ebben mérjük a térfogatát, majd a légköri nyomás, a jelenlevő folyadékok gőznyomása és a hőmérséklet ismeretében a gáztörvények és a Dalton-törvény segítségével kiszámítjuk a fejlődött gáz anyagmennyiségét. Ennek birtokában pedig következtetünk arra, hogy a reakció során a sztöchiometriai egyenletben szereplő adott anyagból milyen mennyiségű keletkezett illetve reagált el.

A gázbüretta beosztással ellátott egyenletes keresztmetszetű függőleges üvegcső, amely felülről a reakciótérrel (gáztér) van összekötve, alul pedig folyadékkal (un. zárófolyadék) feltöltött nivóedényhez csatlakozik egy gumicsövön keresztül. A fejlődő gáz az üvegcsőben a folyadékszintet lenyomja, s a reakció előtti és utáni szintkülönbség adja a gáz térfogatát (V).

A fejlődött gázt és a jelenlevő gőzöket tökéletes gázoknak tekintve, érvényesnek feltételezzük a tökéletes gázok állapotegyenletét:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} \quad (105-1)$$

ahol V a gáz térfogata (m^3), n az anyagmennyisége (mol), R az egyetemes gázállandó (értéke: $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T a gáz hőmérséklete (K) és p a nyomás (Pa), mind a gáz egy adott állapotához tartozó értékek.

Úgy kell tehát berendezni a kísérleteket, hogy mindig olyan körülmények között olvassuk le V értékét, amelyek között a gáz nyomása és hőmérséklete is pontosan ismert.

Az állandó, pontosan ismert hőmérséklet legjobban a teljes rendszer hatékony termosztálásával tartható.

Külön nyomásmérő berendezés nélkül is elérhető, hogy a gáztér nyomása a térfogat leolvasásakor pontosan ismert értékű legyen: a nívóedény addig kell emelni illetve süllyeszteni, amíg a reakciótérrel összekötött, skálával ellátott csőben valamint a hozzá csatlakozó, tetején nyitott szárban levő folyadék szintje éppen egyenlővé nem válik. Ekkor azt érzük el, hogy – a közlekedőedények jól ismert törvénye alapján – a reakciótérben uralkodó nyomás (p_b) éppen egyenlő lesz a külső légnyomással (p_k):

$$p_b = p_k \quad (105-2)$$

A légnyomás mindenkori értéke a laboratóriumban található barométerről leolvasható.

Az így meghatározott nyomás azonban nem csupán a fejlődött gáztól származik: a zárt reakciótér a reakcióelegy és a zárófolyadék gőzét is tartalmazza és arra nézve telítettnek tekinthető. Ha vizes oldatot alkalmazunk zárófolyadékként, ez telített vízgőz.

A Dalton-törvény értelmében adott térfogaton és hőmérsékleten egy gázelegy nyomása egyenlő a komponensek parciális nyomásának összegével. A parciális nyomás nem más, mint az a nyomás, amit az adott komponens akkor fejtene ki ugyanazon térfogatú edény falára, ha azt egymaga töltene ki.

$$p_{\text{össz}} = \sum_{i=1}^n p_i \quad (105-3a)$$

Esetünkben a fejlődött gáz parciális nyomását kell tehát kiszámítanunk a reakciótérben, ez pedig a Dalton-törvény felhasználásával:

$$p_b = p_g + p_v \quad (105-3b)$$

ahol p_b a belső tér teljes nyomása, p_g a keresett gáznyomás, p_v pedig a telített vízgőz nyomása az adott hőmérsékleten. A (105-2) és a (105-3b) egyenlet összevetésével:

$$p_g = p_k - p_v \quad (105-3c)$$

A gázvolumetriás mérések pontosságának érdekében, az alábbiakat kell figyelembe venni:

- (a) a reakció megfelelő indítása,
- (b) a hőmérséklet állandó értéken tartása,
- (c) a megfelelő zárófolyadék megválasztása,
- (d) a rendszer térfogata és a bekövetkező térfogatváltozás viszonya megfelelő legyen,
- (e) a mérőberendezés tömítettsége megfelelő legyen.

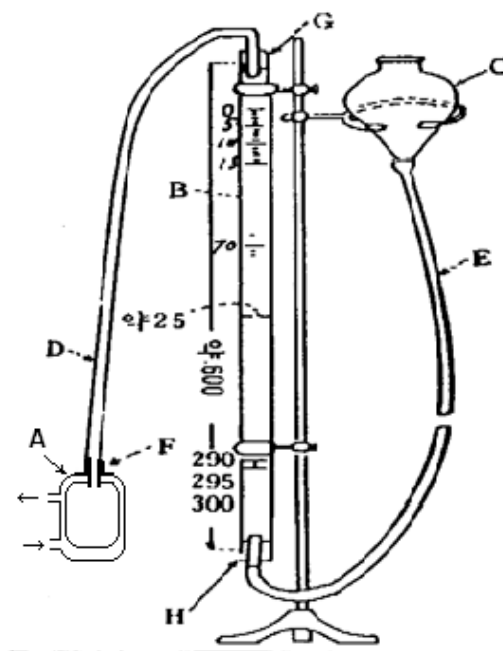
(a) A reakció indítására több lehetőség van, de minden esetben úgy kell eljárni, hogy a gázfejlődés a már teljesen lezárt rendszerben induljon meg. Különösen gyors reakciónál jelenthet ez problémát.

(b) Az állandó hőmérséklet biztosítását, mint már korábban említettük, a legjobban a teljes rendszer hatékony termosztálásával oldhatjuk meg.

(c) Adott gáz térfogatának meghatározásához csak olyan zárófolyadékot használhatunk, amely nem, vagy csak nagyon csekély mértékben oldja az adott gázt, és semmi esetre sem lép vele kémiai reakcióba. Gyakran használt zárófolyadék a víz, ami megfelelő hidrogén, oxigén, nitrogén nagy mennyiségeinek nem túl pontos meghatározására, használhatatlan azonban vízzel szemben reaktív gázok (szén-dioxid, klór, hidrogén-klorid, ammónia, stb.) esetén. A legjobb zárófolyadék a higany, drágasága és nagy sűrűsége miatt azonban csak speciális, nagy pontosságú mérésekhez használják.

(d) A mérőberendezés összeállításánál törekedni kell arra, hogy a rendszer teljes térfogata ne legyen sokkal nagyobb, mint a meghatározni kívánt térfogatváltozás. Minél kisebb az úgy nevezett holttér, annál kisebb a mérés viszonylagos hibája.

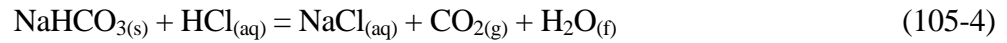
(e) A mérőberendezés tömítettsége alapvető fontosságú, mérés előtt és alatt is mindig ellenőrizni kell.



105-1. ábra: Gázvolumetriás mérőberendezés

A-termosztálható reakcióedény, B-gázbüretta, C-nívóedény, D, E-gumicső, F-csiszoltos üveg dugó, G, H-gumidugó

A gyakorlat során szilárd minta NaHCO_3 tartalmát kell meghatározni gázvolumetriás módszerrel. Az ismert tömegű mintát sósavval reagáltatva a következő kémiai reakció játszódik le:



A fejlődő szén-dioxid térfogatának, hőmérsékletének és nyomásának ismeretében kiszámítjuk a $\text{CO}_{2(g)}$, illetve a $\text{NaHCO}_{3(s)}$ anyagmennyiségét, majd tömegét, végül a minta NaHCO_3 -tartalmát tömeg%-ban. Zárófolyadékként 5 % kénsavat tartalmazó 20 %-os nátrium-szulfát-oldatot használunk, amely azonban csak akkor alkalmas a CO_2 -gáz térfogatának mérésére, ha azt előbb szén-dioxiddal telítjük.[#]

[#] A zárófolyadéknak ennél sokkal savasabbnak kellene lennie ahhoz, hogy ne nyeljen el számottevő mennyiségű szén-dioxidot, a gyakorlaton azonban balesetvédelmi okokból ilyet nem alkalmazunk.

Kísérleti útmutató

I. Otthon előre elvégzendő feladat:

- I/1. Ismételje át, hogyan válthatóak egymásba a nyomást kifejező mértékegységek (bar, Pa, torr, Hgmm). Töltse ki a 105-1. táblázatot. Erre azért van szükség, mert a barométerről Hgcm-ben olvassuk le a légnyomást, a telített vízgőz nyomását a Vegyészek Zsebkönyve alapján torr-ban adjuk meg (105-5. táblázat), az általános gáztörvény (105-1) egyenletben szereplő formájában pedig a nyomást Pa-ban használjuk.

Szükséges anyagok, eszközök:

- ✓ termosztálható, mágneses keverővel ellátott reakcióedényhez csatlakoztatott gázvolumetriás készülék
- ✓ mérőhenger
- ✓ NaHCO₃ (tisztá)
- ✓ ismeretlen NaHCO₃-tartalmú porkeverék (pl. sütőpor, étkezési szódabikarbóna, pezsgőtabletta-morzsalék)
- ✓ 6 mol/dm³ HCl
- ✓ zselatin kapszulák

II. Mérési feladat: Mérési berendezés összeállítása, mintaelőkészítés

- II/1. Kapcsolja be a termosztátot. Ellenőrizze, hogy a hőmérséklet 20 és 26 °C közé essen!
- II/2. Óvatosan öntsön a reakcióedénybe 40 cm³ 6 mol/dm³ koncentrációjú HCl-oldatot (az összes mérést ezzel az oldattal fogja megmérni, az egyes feladatok elvégzése után ne távolítsa el a reakcióedényből a sósavoldatot)
- II/3. Félig töltse meg az egyik kapszulát szilárd NaHCO₃-dal. Ezt fogja használni a zárófolyadék telítéséhez és egyben a mérési technika elsajátításához.
- II/4. Mérjen le analitikai mérleggel 4 tizedesjegy pontossággal 5 db üres zselatin kapszulát, tegye mindegyiket egy-egy számozott kis edénykébe, hogy a későbbiekben is azonosítani tudja őket. Töltsön az első két kapszulába 0,1-0,15 g szilárd NaHCO₃-ot, a többibe pedig 0,2-0,25 g-ot az *ismeretlen* (NaHCO₃-ot és valami más, sósavval nem reagáló só-tartalmazó) porból, és ismét mérje meg a tömegüket 4 tizedesjegy pontossággal. Mérési eredményeit a 105-2. táblázatba jegyezze fel.

III. Mérési feladat: Zárófolyadék telítése

- III/1. Készítse elő azt a kapszulát, amelyet félig töltött meg szilárd NaHCO_3 -tal. Ezt fogja használni a zárófolyadék telítéséhez és egyben a mérési technika elsajátításához.
- III/2. Illessze be a reakcióedény csiszolatos dugóját, s csavarja be a gumiszeptum csavarmentes kupakját úgy, hogy mindkettő jól zárjon. Süllyessze le lassan a nívóedényt és közben figyelje a gázbürettában levő folyadékszintet. Ha a szint a bürettában előbb csökken, majd megáll – magasabban, mint a nívóedényben levő folyadék szintje – a rendszer légmentesen zártnak tekinthető. Ha azonban a bürettában levő folyadék szintje folyamatosan követi a nívóedény szintjét, a rendszer valahol rosszul van tömítve. Ekkor meg kell keresni a hibát, megszüntetni, majd az eljárást megismételni.
- III/3. Dobja be a megtöltött kapszulát a savba. A zselatin kapszula savban való oldódása kb. 1-1,5 percet igényel, ezért ez alatt kell gyorsan elvégezni a következőket: A nívóedény segítségével nyitott állapotban állítsa a gázbürettában a folyadékszintet 0 és 2 cm^3 közé, s a szint megtartása mellett a csiszolt dugóval zárja le a reakcióedényt. A III/2. pontban leírtak szerint ellenőrizze ismét, légmentesen zárt-e a rendszer. Ha igen, a nívóedény segítségével a folyadékszintet a büretta két szárában hozza pontosan egyenlő szintre.
- III/4. Kapcsolja be a mágneses keverőt. Amikor a kapszula feloldódik és a sav a hidrogén-karbonáttal érintkezik, megindul a gázfejlődés, a bürettában hirtelen csökkenni kezd a folyadékszint. Tanácsos a nívóedénnyel nagyjából követni a változást, hogy az esetleges apró tömítetlenségek hatását minimálisra csökkentjük. (Ennél az első, telítési kísérletnél előfordulhat, hogy a folyadékszintet a fejlődő gáz „lenyomja” a skála legaljára. Ekkor a rendszert legkönnyebben a reakcióedény csiszolatos dugójának kiemelésével „levegőztethetjük fel”. Gyorsan emeljük fel a folyadékszintet $0-2 \text{ cm}^3$ közé és újra zárjuk le a reakcióedényt.)
- III/5. Egy idő múlva a folyadékszint csökkenése lelassul, majd a folyadék szintje ismét emelkedni kezd. Amikor már 2-3 ellenőrzés után sem észleltünk további emelkedést, a zárófolyadék szén-dioxiddal történő telítését teljesnek tekinthetjük.

IV. Mérési feladat: A minták NaHCO_3 -tartalmának mérése

- IV/1. Készítse elő az 1. számú kapszulát, amelyet NaHCO_3 -tal töltött meg.
- IV/2. A III/2. ponttal azonos módon itt is ellenőrizze, hogy légmentesen zárt-e a rendszer.
- IV/3. Dobja be a megtöltött kapszulát a savba. A nívóedény segítségével nyitott állapotban állítsa a gázbürettában a folyadékszintet 0 és 2 cm^3 közé, s a szint megtartása mellett a csiszolt dugóval zárja le a reakcióedényt. A III/2. pontban leírtak szerint ellenőrizze megint, hogy légmentesen zárt-e a rendszer. Ha igen, a nívóedény segítségével a folyadékszintet a büretta két szárában hozza pontosan egyenlő szintre. Olvassa le és

- jegyzeze fel a bürettaállást (V_0) valamint a termosztátban levő pontos hőmérőről a hőmérsékletet is (T_0) a 105-3. táblázatba.
- IV/4. Kapcsolja be a mágneses keverőt. Amikor a kapszula feloldódik és a sav a hidrogén-karbonáttal érintkezik, megindul a gázfejlődés, a bürettában hirtelen csökkenni kezd a folyadékszint. Tanácsos a nívóedénnyel nagyjából követni a változást, hogy az esetleges apró tömítetlenségek hatását minimálisra csökkentsük.
- IV/5. Amikor a gázfejlődés megszűnik, azaz a folyadékszint helyzete 2-3 perc után sem változik, a nívóedény segítségével ismét állítsa pontosan azonosra a két folyadékszintet és így olvassa le a bürettaállást (V_v). Olvassa le ismét a hőmérsékletet is (T_v) és mindkettőt jegyezze fel a 105-3. táblázatba.
- IV/6. Ismételje meg a mérést a másik négy kapszulával is (az egyes mérések közben ne öntse ki sem a sósavoldatot, sem a nívóedényben levő folyadékot) A mérések elején és végén leolvasott hőmérséklet- és bürettaállásokat a 105-3. táblázatba folyamatosan jegyezze fel.
- IV/7. A mérések végén a reakcióedényben levő savat hígítsa fel vízzel, s azt a készülékhez mellékelt üvegcső és a vízszugárszivattyú segítségével szippantsa ki. Hasonló módon alaposan, többször öblítse ki az edényt ioncserélt vízzel.

V. A mérési adatok feldolgozása:

- V/1. A mérési adatok feldolgozásának eredményeit a 105-4. táblázatba jegyezze fel.
- V/2. A megtöltött kapszula tömegéből kivonva az üres kapszula tömegét, megkapja az adott minta tömegét (m_{minta}).
- V/3. A reakció utáni (V_v) és előtti (V_0) bürettaállás különbségéből számítsa ki a gáz térfogatát (V). Ügyeljen arra, hogy m^3 -be váltsa át!
- V/4. A reakció előtt (T_0) és után (T_v) leolvasott hőmérséklet átlagolásával számolja ki a gáz hőmérsékletét (T). Ügyeljen arra, hogy K-ben adja meg!
- V/5. Olvassa le a külső légnyomás értékét (p_k) a laboratóriumi barométerről, majd váltsa át Hgcm-ről Pa mértékegységre.
- V/6. Keresse ki az 105-5. táblázatból a telített vízgőz nyomását (p_v) a kísérleti hőmérsékleteken, és váltsa át Pa mértékegységre. Vonja ki a barométerállás értékéből. Ez lesz a fejlődött szén-dioxid nyomása (p_g).
- V/7. Az általános gáztörvény felhasználásával számítsa ki a fejlődött CO_2 gáz anyagmennyiségét (n_{CO_2}). A reakció sztöchiometriájának és a NaHCO_3 moláris tömegének ismeretében számítsa ki, hogy a kiindulási minta milyen tömegű NaHCO_3 -ot tartalmazott.
- V/8. A bemérési tömegek ismeretében, számítsa ki a 3., 4., 5. minták tömeg%-os NaHCO_3 -tartalmát. Átlagolva a három értéket, adja meg a porkeverék tömeg%-os NaHCO_3 -tartalmát.

VI. Diskusszió:

Szövegesen értékelje a kapott mérési és számítási eredményeket a következő, ajánlott szempontok felhasználásával:

- Hasonlítsa össze a gázvolumetriás módszerrel meghatározott NaHCO_3 mennyiségeket a bemérési adatokkal (az eltérést %-ban adja meg)! Mennyire találja jónak az egyezést? Mennyire különbözött egy-egy mintára a tömegméréssel és a gázvolumetriás módszerrel meghatározott NaHCO_3 mennyisége egymástól? Milyen következtetést tud ezekből levonni a *gázvolumetriás módszer* pontosságára, használhatóságára vonatkozóan?
- Miben látja a mérés során esetlegesen fellépő hibalehetőségeket? Fontolja meg pl. a következőket:
- Az ismeretlenek esetén mennyire tért el a három párhuzamos mérés eredménye egymástól és az átlagértéktől?
- Azonos volt-e minden esetben a gáz hőmérséklete?
- Tökéletesen tömített volt-e a rendszer? Az esetleges apró tömítetlenségek mekkora és milyen jellegű hibát okozhatnak?
- Elég pontosan kiegyenlítette-e a folyadékszinteket a büretta leolvasásakor? Miért fontos ez?
- Érvényesek-e szigorúan a számításhoz használt összefüggések a vizsgált esetben? Tekinthető-e a CO_2 és a telített vízgőz tökéletes gáznak?
- Milyen egyéb hibalehetőség lehetséges még?

Függelék

105-1. táblázat: A nyomás mértékegységei

1 HgcmHgmmPa
1 torrHgmmPa
1 barHgmm.Pa

105-2. táblázat: Bemérési adatok

kapszula sorszáma	$m_{\text{üres kapszula}}$ (g)	$m_{\text{porral töltött kapszula}}$ (g)
1.: NaHCO_3		
2.: NaHCO_3		
3.: ismeretlen		
4.: ismeretlen		

5.: ismeretlen		
----------------	--	--

105-3. táblázat: Gázvolumetriás mérés eredményei

kapszula sorszáma	V_0 (cm ³)	T_0 (°C)	V_v (cm ³)	T_v (°C)
1.: NaHCO ₃				
2.: NaHCO ₃				
3.: ismeretlen				
4.: ismeretlen				
5.: ismeretlen				

105-4. táblázat: NaHCO₃ mennyiségének meghatározása gázvolumetriásan

kapszula sorszáma	m_{minta} (g)	V (m ³)	T (K)	p_v (torr)	p_v (Pa)	p_g (Pa)	n_{CO_2} (mol)	m_{NaHCO_3} (g)	tömeg%
1.: NaHCO ₃									—
2.: NaHCO ₃									—
3.: ismeretlen									
4.: ismeretlen									
5.: ismeretlen									

$$p_k = \dots\dots\dots \text{Hgcm} = \dots\dots\dots \text{Pa}$$

105-5. táblázat: Telített vízgőz nyomása különböző hőmérsékleteken

T (°C)	p_v (torr)	T (°C)	p_v (torr)
15	12,788	25	23,756
20	17,535	26	25,209
22	19,827	28	28,349
24	22,377	30	31,824

Ellenőrző kérdések

Elméleti kérdések:

1. Írja fel a tökéletes gáztörvényt és a Dalton-törvényt kifejező egyenleteket. Adja meg az egyenletekben szereplő szimbólumok jelentését és az egymással összhangban használható mértékegységeit!
2. Mit mérhetünk gázbürettával? Melyek a pontos gázbürettás mérés feltételei? Hogyan kell megválasztani az alkalmas zárófolyadékot a gázbürettához?
3. Milyen összefüggés van a keletkező CO_2 gáz térfogata és a szilárd minta NaHCO_3 -tartalma között? Hogyan méri a keletkező gáz hőmérsékletét és nyomását?

Számítási feladatok:

1. Hány kPa a gázbürettában levő CO_2 nyomása $27,5\text{ }^\circ\text{C}$ -on, ha a mért légnyomás $356,2\text{ Hgmm}$ volt, a víz tenziója pedig ezen a hőmérsékleten $26,11\text{ torr}$?
2. Mekkora annak a NaHCO_3 - NaNO_3 porkeveréknek a tömeg%-os összetétele, amelynek $0,4524\text{ g}$ -jából főlslegben adott HCl -oldat hatására megfelelő berendezésben $49,2\text{ cm}^3$ standardállapotú CO_2 fejlődött?
3. Hány g NaHCO_3 -ot használtunk abban a kísérletben, amelynek során feleslegben hozzáadott sósav hatására megfelelő berendezésben $42,3\text{ cm}^3$ $26,3\text{ }^\circ\text{C}$ -os, $98,6\text{ kPa}$ nyomású CO_2 gáz fejlődött?
4. Hány cm^3 $99,3\text{ kPa}$ nyomású CO_2 gáz fejlődése várható, amikor $24,3\text{ }^\circ\text{C}$ -os rendszerben $0,151\text{ g}$ NaHCO_3 -hoz föls mennyiségű sósavoldatot adunk?

106. Sav-bázis titrálás

(Sósav pH-metriás titrálási görbéjének tanulmányozása, sósav titrálása indikátoros végpontjelzéssel)

***Feladat:** NaOH-oldat pontos koncentrációjának meghatározása pontosan ismert koncentrációjú sósavoldattal való titrálás révén. A végpontjelzésre fenolftalein, illetve metilnarancs indikátort, valamint pH-potenciometriát alkalmazunk. A pH-metriás titrálási görbe néhány pontjában kapott pH-értéket összehasonlítjuk az elméletileg számolt értékkel.*

Elméleti alapok

Vizes oldatok fontos jellemzője a hidrogénion-koncentráció, aminek a laboratóriumokon túlmutatóan számos területen, pl. környezeti, ipari, valamint biológiai szempontból különösen nagy jelentősége van. Ez a koncentráció többnyire nagyon kicsi, így a gyakorlatban inkább a Sørensen javaslatára bevezetett pH-t, azaz a mol/dm³ egységben kifejezett hidrogénion-koncentráció tízes alapú negatív logaritmusát használjuk. Ennek nyomán egy vizes oldat savasságát vagy lúgosságát (kémhatását) általában 0-14 közötti számokkal lehet megadni. Ez a tartomány azonban csak az általában használt oldatokra vonatkozik, **egy tömény sav- vagy lúgoldat pH-ja lehet 0 alatti, illetve 14 feletti!** Bár Sørensen eredeti definíciója szerint $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$, ma azonban a pH-n a hidrogénion-aktivitást, nem pedig a koncentráció negatív logaritmusát értjük, mert a pH-mérő eljárások nem közvetlenül a koncentrációval, hanem az aktivitással arányos válaszjelet adnak. Ezekből a pontos hidrogénion-koncentráció kiszámítása általában nem lehetséges, mert nem ismerjük pontosan a hidrogénion adott koncentrációhoz tartozó közepes ionaktivitási együtthatóját. Ma már széleskörűen elfogadott egy konvencionális pH-skála, amelynek néhány pontját standard pufferoldatok rögzítik. Így pl. 25,0 °C-on a 0,0500 M kálium-hidrogén-ftalát pH-ja 4,01; a 0,0100 M koncentrációjú bóraxé 9,18.

A pH mérésére számos módszert dolgoztak ki. A módszerek egyik fő csoportjában különböző sav-bázis indikátorokat használnak a pH meghatározására.

A sav-bázis indikátorok olyan intenzív színű gyenge sav vagy gyenge bázis jellegű vegyületek, amelyek protonált és deprotonált formájának színe erősen különböző. Ahhoz, hogy bármelyik színt tisztán észlelhessük, az adott formának legalább tízszeres fölöslegben kell lenni. Átmeneti (kevert) színt látunk, amikor az oldat pH-ja éppen megegyezik az indikátor $\text{p}K_s$ -jával. (Ekkor a protonált és deprotonált forma koncentrációja megegyezik), illetve amikor a $\text{pH} = \text{p}K_s^{\text{ind.}} \pm 1,0$, ahol a két forma koncentrációja összemérhető (arányuk 10:1 és 1:10 között van). Az indikátor **átcsapási pontja** tehát $\text{pH} = \text{p}K_s^{\text{ind.}}$, **átcsapási pH-tartománya** pedig $\text{pH} = \text{p}K_s^{\text{ind.}} \pm 1,0$.

Az indikátorokat többféleképpen használhatjuk pH-meghatározásra:

- Nem túl nagy pontossági igény esetén különösen gyors és egyszerű a „pH-papírok” (indikátorral impregnált papírcsíkok) használata.
- Kolorimetriás módszer:
 - Az ismeretlen pH-t úgy határozzuk meg, hogy a néhány csepp indikátort tartalmazó oldat színét hasonlítjuk össze az azonos indikátort tartalmazó pufferoldat színével. Ily módon megfelelő (különböző pK -jú) indikátorok sorozatát alkalmazva némi pontatlansággal akár vizuálisan is meg tudjuk állapítani a pH-t.
 - Pontosabb azonban, ha az indikátor két különböző színű formájának a koncentrációarányát spektrofotometriásan mérjük. Az indikátor átcsapási pontjának ($pK_s^{\text{ind.}}$) ismeretében ebből az adatból kiszámíthatjuk a pH-t.

Néhány gyakran használt indikátor átcsapási tartományát és színváltozását a 106-1. táblázatban tüntettük fel.

106-1. táblázat: Gyakran használt 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

Potenciometriás pH-mérés: A potenciometria elektródpotenciál mérését jelent. Mivel az elektródpotenciálok közvetlenül nem mérhetők, csupán a különbségük – ami a megfelelőképpen összeállított galvánelem E_{cell} cellapotenciáljával, más néven elektromotoros erejével (e.m.e., vagy EME) egyenlő – az ε elektródpotenciál-mérést tulajdonképpen elektromotoros erő (cellapotenciál) mérésére vezetjük vissza:

$$E_{\text{cell}} = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 \quad (106-1)$$

A pH meghatározására olyan galvánelemek használhatók, amelyek egyik elektródjának ε_1 potenciálja az oldat mindenkor oxóniumion-koncentrációjával (aktivitásával) arányos (indikátor-elektrod), a másik elektródé (ε_2) viszont állandó érték (összehasonlító-, vagy referenciaelektrod). Az indikátor-elektrod potenciálja 298 K hőmérsékleten:

$$\varepsilon_1 = \text{konst.} + 0,0591(\text{V}) \cdot \lg[\text{H}^+], \text{ azaz } \varepsilon_1 = \text{konst.} - 0,0591(\text{V}) \cdot \text{pH} \quad (106-2)$$

Így a mért elektromotoros erő érték csupán az oldat pH-jának függvénye lesz:

$$E_{\text{cell}} = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \varepsilon_2 - (\textit{konst.} - 0,0591(\text{V}) \cdot \text{pH}) = B + 0,0591(\text{V}) \cdot \text{pH} \quad (106-3)$$

ahol $B = (\varepsilon_2 - \textit{konst.})$ az adott galvánelemben a pH-tól független állandó. A (106-3) egyenlet alapján a keresett pH a következőképpen adható meg:

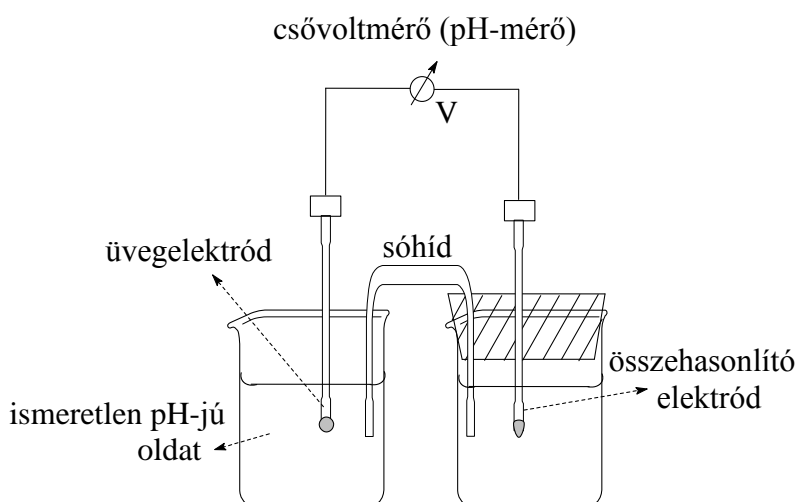
$$\text{pH} = \frac{E_{\text{cell}} - B}{0,0591(\text{V})} \quad (106-4)$$

A galvánelem E_{cell} elektromotoros erejét V vagy mV egységekben, rendszerint csővoltmérővel mérjük. A csővoltmérő "végtelen" nagy belső ellenállású feszültségmérő műszer, melynek köszönhetően a műszeren méréskor gyakorlatilag nincs feszültségesés, így az általa mutatott érték jó közelítéssel egyenlő a terheletlen galvánelem feszültségével (e.m.e.). Mivel konstrukciója révén a műszerről kívánság szerint akár az elektromotoros erő, akár közvetlenül a pH is leolvasható, a műszert **pH-mérő**nek hívjuk.

Összehasonlító elektródként a pH-méréshez összeállított galvánelemben rendszerint Ag/AgCl, vagy kalomelelektrodát használnak. Mindkettő másodfajú elektród, így elektródpotenciálja rendkívül stabilis, állandó érték.

Indikátorelektrodként használhatnánk elvileg hidrogéngáz-elektrodát vagy kinhidron-elektrodát is, a gyakorlatban azonban ma már szinte kizárólag üveg-, illetve kombinált üvegelektrodát alkalmazunk. Ez utóbbiba be van építve a referenciaelektrod is.

A galvánelem összeállításának sémáját a 106-1. ábrán mutatjuk be.



106-1. ábra: pH-mérésre alkalmas galvánelem

galvánelemet alkot, melynek felépítését a 106-2. ábra mutatja. A galvánelem összetételét feltüntető sorban | a fázishatárokat, || pedig a két oldat közötti membránt jelöli. A galvánelem elektromotoros ereje a (106-3) egyenlettel írható le, ahol B az adott kombinált üvegelektrodra jellemző állandó. B értéke függ az elektród anyagától, a membrán vastagságától, a megmunkálás módjától stb., és tartalmazza a belső (Ag/AgCl) és a külső (szintén Ag/AgCl) elektródok potenciálját, a diffúziós potenciált és a változó nagyságú un. aszimmetriapotenciált.

A sav-bázis titrálás célja valamely sav vagy bázis pontos koncentrációjának a meghatározása. Lényege, hogy a titrálendő sav (illetve bázis) ismeretlen c_s koncentrációjú oldatának ismert V_s térfogatához bürettából fokozatosan ismert c_b koncentrációjú lúg- (illetve sav-)oldatot adagolunk. A titrálás ekvivalenciapontjának, végpontjának vagy egyenértékpontjának azt a pontot tekintjük, amikor a savhoz (illetve bázishoz) olyan V_b térfogatú lúg- (vagy sav-)oldatot adunk, amely vele éppen sztöchiometrikusan egyenértékű bázist (illetve savat) tartalmaz. Egy egyértékű HA erős sav erős bázissal (pl. nátrium-hidroxiddal) történő titrálásakor lejátszódó kémiai reakció a következő:



A titrálás folyamán a bázis egyenletes adagolása ellenére a titrált oldat pH-ja nem egyenletesen változik. A titrálás első szakaszában (ahol n_s sokkal nagyobb, mint n_b) a pH lassan emelkedik, majd amikor a sav és a bázis mennyisége az oldatban közel azonos lesz, ugrásszerű pH-növekedés figyelhető meg. A harmadik szakaszban a lúg további adagolása (amikor $n_b > n_s$) ismét csupán mérsékelt pH-növekedést okoz. A titrálás végpontjának a meredek szakasz közepe tekinthető. Ebben az un. ekvivalenciapontban $V_b = V_E$. Ekkor $n_s = n_b$, és mivel $n_s = c_s \cdot V_s$, valamint $n_b = c_b \cdot V_E$, így $c_s \cdot V_s = c_b \cdot V_E$, melyből c_b , V_s és V_E ismeretében az ismeretlen c_s koncentráció kiszámítható:

$$c_s = \frac{c_b \cdot V_E}{V_s} \quad (106-6)$$

Többértékű sav (bázis) titrálása esetén az összefüggések az adott reakció sztöchiometriájának megfelelően alakulnak.

A sav-bázis titrálások egyik kulcskérdése a titrálás végpontjelzésének a módja. Ennek két fő módja van:

- **Indikátoros módszer:** Legegyszerűbb esetben a titrálendő oldathoz néhány csepp olyan indikátort adunk, amelynek az átcsapási tartománya a pH-változás meredek szakaszára esik. Mivel ezen a szakaszon a pH a beadagolt reagens igen csekély mennyiségének hatására igen sokat változik, ez az indikátor disszociációs egyensúlyát is jelentősen eltolja, s ezt színének megváltozása jelzi. A titrálás végpontjának az indikátor átmeneti (keverék) színének megjelenését tekintjük.

- **pH-metriás módszer (pH-potenciometriás titrálás):** A módszer lényege az, hogy pH-metriás titrálást végzünk, és a titrálás végpontját a mért titrálási görbéről olvassuk le. pH-metriás titrálás során a mérőoldat kis lépésekben történő adagolása közben mérjük a titrálendő oldat pH-ját. A titrálási görbét úgy kapjuk, hogy az oldat pH-ját ábrázoljuk a hozzáadott mérőoldat térfogatának függvényében.

A titrálási görbék különböznek egymástól attól függően, hogy erős- vagy gyenge savat titrálunk erős bázissal. Tekintsük át mindkét típust!

Amikor egyértékű erős savat titrálunk erős bázissal (pl. nátrium-hidroxiddal), az oldat pH-ja a 106-3a. görbe szerint változik. Ekvivalenciapontnak a meredek szakasz középpontja, az *E* pont tekinthető, megszerkesztésének módja az ábráról leolvasható. Ehhez a ponthoz rendelhető pH az ekvivalenciapont pH-ja (pH_E , értéke jó közelítéssel 7,0), V_E pedig a mérőoldat ekvivalenciaponthoz tartozó térfogata. Az első szakaszban az oldat pH-ja a feleslegben levő erős sav, a harmadikban a feleslegben adagolt erős bázis koncentrációjából közvetlenül számolható.

Amikor erős bázist titrálunk erős savval, a kapott titrálási görbe az előbbinek pont a tükörképe, a pH végig csökken (ld.: 106-3c. ábra).

A 106-3b. titrálási görbéhez hasonló görbét akkor kapunk, amikor egyértékű gyenge savat titrálunk erős bázissal. A gyenge sav disszociációs egyensúlyi állandója kis értékű, ezért vizes oldatában a csekély mértékű disszociáció miatt kisebb a H_3O^+ koncentráció, mint az erős savéban, a titrálási görbe nagyobb pH-ról indul, mint az ugyanolyan koncentrációjú erős sav görbéje.

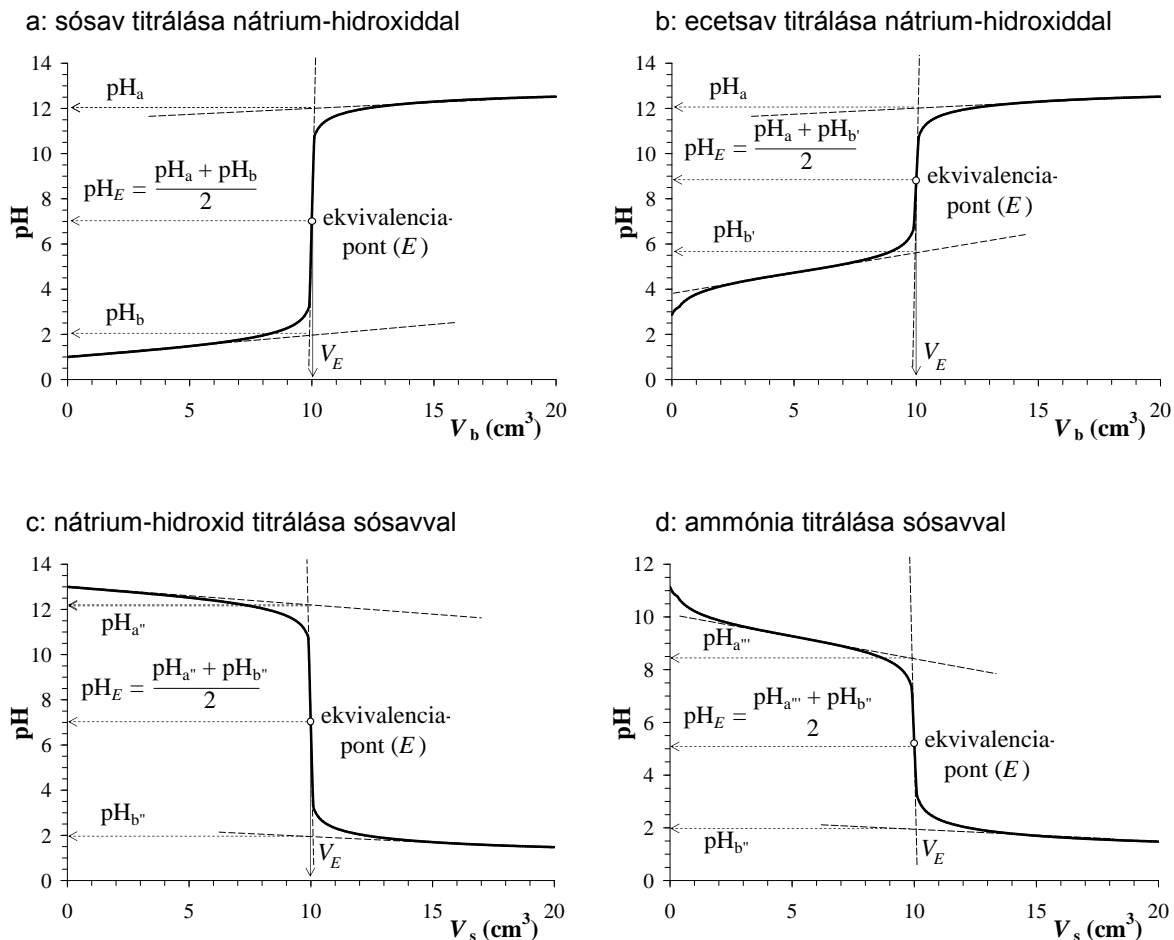


Ha figyelembe vesszük, hogy $[\text{A}'^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$, valamint $[\text{HA}']$ közelítőleg egyenlőnek vehető c_s értékével, a gyenge sav pH-ja a titrálás kezdetén a K_s savi disszociációs állandó és a kiindulási koncentráció ismeretében a (106-8) összefüggésekkel számítható:

$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_s}, \text{ azaz } [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_s \cdot c_s} \quad (106-8)$$

Amint az erős bázist adagolni kezdjük, a titrált oldatban pufferoldat keletkezik, mely a gyenge savat és annak erős bázissal alkotott sóját tartalmazza. Ahogy várható, ebben a tartományban az oldat pH-ja csak igen mérsékelten változik. Az oldat pH-ja ezen a szakaszon a *Henderson–Hasselbach-egyenlet* alapján számítható:

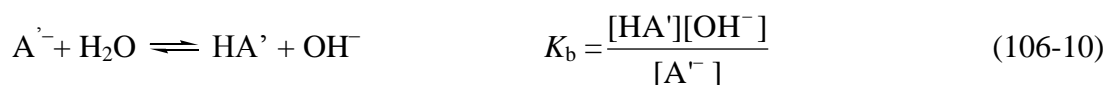
$$\text{pH} = \text{p}K_s + \lg \frac{[\text{gyenge sav konjugált bázisa}]}{[\text{gyenge sav}]} \quad (106-9)$$



106-3. ábra: Egyértékű erős- (a.) és egyértékű gyenge sav (b.) erős bázissal, valamint egyértékű erős- (c.) és gyenge bázis (d.) erős savval való titrálásának titrálási görbéi. Valamennyi esetben $c_s = c_b = 0,100 \text{ mol/dm}^3$, és a titrált oldatok térfogata $10,00\text{-}10,00 \text{ cm}^3$.

Az ekvivalenciapont közelében a görbe meredeken emelkedik, majd a pH-változás ismét lelassul. Az ekvivalenciapontban az oldat pH-ja nagyobb mint 7,0, mert miután az összes, eredetileg bemért sav sóvá alakult, a konjugált ion hidrolízise az oldatot bázisossá teszi; az oldat pH-ja az ekvivalenciapontban a c_{s0} koncentrációjú NaA' só oldatának pH-jával egyenlő.

A hidrolízis folyamata és egyensúlyi állandója:



A hidrolízisállandó (vagy más néven a konjugált bázispár bázisdisszociációs állandója, K_b) ugyanakkor megkapható a K_v vízionszorzat és a K_s savi disszociációs állandó hányadosaként:

$$K_b = \frac{K_v}{K_s} \quad (106-11)$$

Ha figyelembe vesszük, hogy $[HA']$ és $[OH^-]$ szükségképpen egyenlő, és $[A^-]$ közelítőleg egyenlőnek vehető a keletkezett só koncentrációjával, a (106-10) és (106-11) egyenletből az $[OH^-]$, ebből pedig a pH kiszámítható.

A harmadik szakaszban az oldat pH-ját a feleslegben adagolt erős bázis koncentrációja határozza meg. Emiatt van az is, hogy – azonos koncentrációk esetén – az erős sav, illetve a gyenge sav titrálási görbéjének az ekvivalenciapont utáni szakasza egybeesik.

Gyenge bázis erős savval történő titrálásakor a görbe értelemszerűen ellentétes tendenciájú, az ekvivalenciapont pH-ja alacsonyabb, mint 7,0 (106-3d. ábra).

Leolvasható a titrálási görbékről az is, milyen indikátor alkalmas az adott titrálás indikátoros végpontjelzésére, ugyanis csak olyan indikátor használható, melynek átcsapási tartománya (ld.: 106-1. táblázat) a titrálási görbe meredek szakaszának pH-tartományába esik.

Kísérleti útmutató

I. Otthon előre elvégzendő feladat:

- I/1. Ismételje át eddigi tanulmányaiból, hogyan számíthatjuk ki a pH-t különböző titrálási fokoknál erős sav erős bázissal való titrálásakor!
- I/2. Számolja ki a pH-t a következő esetekben. **A részletes számítás szerepeljen a jegyzőkönyvben!**
0,100 mol/dm³ koncentrációjú HCl-oldatot titrálunk 0,200 mol/dm³ koncentrációjú NaOH-oldattal. Írja fel a HCl és a NaOH közötti reakció egyenletét! A reakció sztöchiometriáját, a pH-t meghatározó anyagfajtaát és a hígulást figyelembe véve számítsa ki a pH-t...
- a titrálás megkezdése előtt,
 - 50 %-os titráltságnál,
 - az ekvivalenciapontban,
 - 150 %-os titráltságnál.

Szükséges anyagok, eszközök:

- pontosan ismert koncentrációjú HCl-oldat (automata bürettában)
- ismeretlen koncentrációjú (kb. 0,2 mol/dm³-es) NaOH-oldat
- fenolftalein indikátor
- metilnarancs indikátor
- 25 cm³-es büretta, bürettafogó, Bunsen-állvány
- 100 cm³-es főzőpohár (a büretta feltöltéséhez)
- titrálólombikok
- 50 cm³-es főzőpohár (a pH-metriás titráláshoz)
- pH-mérő üvegelektóddal
- mágneses keverő, mágneses keverőtest

II. Mérési feladat: Indikátoros titrálások

- II/1. Mérjen be egy titrálólombikba automata bürettából 20,00 cm³ pontosan ismert koncentrációjú HCl-oldatot, majd tegyen az oldatba 3-4 csepp fenolftalein indikátort.
- II/2. Titrálja meg a fenolftalein indikátort tartalmazó HCl-oldatot az ismeretlen koncentrációjú (kb. 0,2 mol/dm³) nátrium-hidroxid-oldattal az indikátor megfelelő átcsapásáig. Az átcsapáshoz tartozó NaOH-fogyást jegyezze fel a Függelék 106-1. táblázatába.

- II/3. Végezzen még két (összesen három) párhuzamos titrálást fenolftalein indikátor mellett (ismételje meg az II/1-2. pontokat még kétszer).
- II/4. Mérjen be egy titrálólombikba automata bürettából $20,00 \text{ cm}^3$ pontosan ismert koncentrációjú HCl-oldatot, majd tegyen az oldatba 3-4 csepp metilnarancs indikátort.
- II/5. Titrálja meg a metilnarancs indikátort tartalmazó HCl-oldatot az ismeretlen koncentrációjú (kb. $0,2 \text{ mol/dm}^3$) nátrium-hidroxid-oldattal az indikátor megfelelő átcsapásáig. Az átcsapáshoz tartozó NaOH-fogyást jegyezze fel a 106-1. táblázatba.
- II/6. Végezzen még két (összesen három) párhuzamos titrálást metilnarancs indikátor mellett (ismételje meg a II/4-5. pontokat még kétszer).

III. Mérési feladat: pH-potenciometriás titrálás

- III/1. Mérjen be egy 50 cm^3 -es főzőpohárba automata bürettából $20,00 \text{ cm}^3$ pontosan ismert koncentrációjú HCl-oldatot.
- III/2. Tegyen a sósavoldatba mágneses keverőbotot és helyezze a mágneses keverőre. Lassú, egyenletes keverés mellett adagoljon hozzá az automata bürettából kb. $0,5 \text{ cm}^3$ -es adagokban $20,0 \text{ cm}^3$ NaOH-oldatot.
- III/3. Minden adagolás után olvassa le a bürettáról a lúgoldat pontos térfogatát, és mérje meg az oldat pH-ját. Az adatpárokat jegyezze fel a 106-2. táblázatba.

IV. A mérési eredmények értékelése:

- IV/1. Írja fel a sósav és a nátrium-hidroxid között végbemenő reakció sztöchiometriai egyenletét.
- IV/2. A 106-1. táblázatába feljegyzett titrálási eredmény átlagok alapján, a (106-6) egyenlet segítségével számítsa ki a NaOH-oldat pontos koncentrációját (három értékes jeggyel megadva) fenolftalein, illetve metilnarancs indikátoros végpontjelzés alkalmazása mellett ($c_{\text{NaOH}}^{\text{fenolftalein mellett}}$, illetve $c_{\text{NaOH}}^{\text{metilnarancs mellett}}$). Az eredményeket írja be a 106-3. táblázatba.
- IV/3. Ábrázolja mm-papíron a sósav pH-potenciometriás titrálásakor mért pH-értékeket a hozzáadott NaOH térfogata (V_b) függvényében. Az ábrázolásakor a tengelybeosztás elkészítésekor ügyeljen arra, hogy a rendelkezésre álló mm-papír lehető legnagyobb felületét használja.
- IV/4. Jelölje be az ábrán a fenolftalein és a metilnarancs indikátor átcsapási tartományának megfelelő pH-sávot is.
- IV/5. Állapítsa meg az ekvivalenciapont pH-ját és a NaOH ehhez tartozó V_E térfogatát a 106-3a. ábrán látható módon: Vonalzóval illesszen három egyenest a titrálási görbe két, közel egyenes szakaszára. Ezután illesszen egyenest a görbe közel függőleges szakaszára is. A vízszintes egyenesek és a függőleges egyenes metszéspontjaihoz

tartozó pH-értékek átlagolásával az ekvivalenciapont pH-értéke, a fogyásértékek átlagolásával az ekvivalenciaponthoz tartozó fogyás adható meg. Számítsa ki ennek alapján is, a (106-6) egyenlet segítségével a NaOH-oldat pontos koncentrációját. Ez lesz a $c_{\text{NaOH}}^{\text{pH-potenciometria}}$. Ezt az eredményt is írja be a 106-3. táblázatba.

IV/6. Az otthon megoldott mintapéldák alapján, a HCl- és a NaOH-oldat pontos koncentrációinak ismeretében számítsa ki a titrált HCl-oldat pH-ját...

- a titrálás megkezdése előtt,
- 50 %-os titráltságkor,
- az ekvivalenciapontban,
- 150 %-os titráltságkor,
- a titrálás befejezésekor.

Ne felejtse el figyelembe venni a térfogatváltozást! A NaOH-oldat koncentrációjaként a potenciometrikusan meghatározott értéket ($c_{\text{NaOH}}^{\text{pH-potenciometria}}$) használja. Az eredményeket írja be a 106-4. táblázatba.

IV/7. A IV/3. pontban elkészített ábráról olvassa le a sósav potenciometrikus titrálásakor mért pH-értékeket

- a titrálás megkezdése előtt,
- 50 %-os titráltságkor,
- az ekvivalenciapontban,
- 150 %-os titráltságkor,
- a titrálás befejezésekor. Az eredményeket írja be a 106-4. táblázatba.

V. Diskusszió:

Szövegesen értékelje a kapott mérési és számítási eredményeket, ábrákat a következő, ajánlott szempontok felhasználásával:

- Hasonlítsa össze a sósavoldatra kapott különböző titrálási eredményeket. Van-e jelentős eltérés a különböző végpontjelzések (kétféle indikátor, ill. potenciometrikus) mellett kapott eredmények között? Ha van, mivel magyarázható?
- Mérései szerint erős savnak erős bázissal történő titrálásakor metilnarancs vagy fenolftalein indikátort célszerű inkább használni? Indokolja a döntését!
- Jellemezze a titrálási görbét: milyen szakaszai különíthetők el, és milyen folyamatok játszódnak le az egyes szakaszokban?
- Milyen pontossággal határozható meg a titrálási görbéből az ekvivalenciapont? Hogyan lehetne ezen a pontosságon javítani?
- Hasonlítsa össze a különböző titrálási fokoknál a titrálási görbéről leolvasott és a számított pH-értékeket! Van-e jelentős eltérés, és ha igen, mivel magyarázható?
- Összefoglalva, melyik végpontjelzési módszert tartja a legpontosabbnak?

Függelék

106-1. táblázat: Az indikátoros titrálások eredményei

titrált oldat	indikátor	NaOH-fogyás (cm ³)	átlagfogyás (cm ³)
20,00 cm ³ sósav, $c_s = \dots\dots\dots$ mol/dm ³	fenolftalein		
	metilnarancs		

106-2. táblázat: A HCl-oldat pH-potenciometriás titrálása

$V_{\text{NaOH}}, \text{cm}^3$	pH
0,00	
0,50	
1,00	
1,50	
2,00	
...	
20,00	

106-3. táblázat: A különféle végpontjelzési módszerek összehasonlítása

titrált oldat	végpontjelzés	koncentráció (mol/dm ³)
20,00 cm ³ sósav, $c_s = \dots\dots\dots$ mol/dm ³	fenolftalein	$c_{\text{NaOH}}^{\text{fenolftalein mellett}}$
	metilnarancs	$c_{\text{NaOH}}^{\text{metilnarancs mellett}}$
	pH-potenciometria	$c_{\text{NaOH}}^{\text{pH-potenciometria}}$

106-4. táblázat: A számolt és az ábráról leolvasott pH-értékek összehasonlítása

	számolt pH	leolvasott pH
titrálás előtt		
50 %-os titráltságnál		
ekvivalenciapontban		
150 %-os titráltságnál		
titrálás befejezésekor		

Ellenőrző kérdések

Elméleti kérdések:

1. Mi a sav-bázis titrálás lényege? Mit tekintünk a titrálás végpontjának vagy ekvivalenciapontnak? Milyen végpontjelzési módszereket ismer?
2. Milyen anyagok a sav-bázis indikátorok, és adott rendszerben mi tekinthető helyesen megválasztott indikátornak?
3. Mi a pH és hogyan mérhető? Mi a potenciometrikus pH-mérés lényege?
4. Sorolja fel (rajzolja le) a kombinált üvegelektrod részzeit, és ismertesse működését!

Számítási feladatok:

1. Mennyi a koncentrációja annak a KOH-oldatnak, amely $25,0 \text{ cm}^3$ -ének semlegesítésére $12,3 \text{ cm}^3$ $0,128 \text{ M}$ HCl-oldat fogy?
2. Mennyi a koncentrációja annak az NH_3 -oldatnak, amely $25,0 \text{ cm}^3$ -ének semlegesítésére $12,8 \text{ cm}^3$ $0,123 \text{ M}$ HCl-oldat fogy?
3. Mekkora a pH-ja annak az oldatnak, amelyet úgy kapunk, hogy $20,0 \text{ cm}^3$ $0,1013 \text{ M}$ HCl-oldathoz $9,15 \text{ cm}^3$ $0,250 \text{ M}$ NaOH-oldatot adunk?
4. Mekkora a pH-ja annak az oldatnak, amelyet úgy kapunk, hogy $20,0 \text{ cm}^3$ $0,1013 \text{ M}$ NaOH-oldathoz $12,5 \text{ cm}^3$ $0,201 \text{ M}$ NaOH-oldatot adunk?
5. Összekeverünk $50,0 \text{ cm}^3$ $1,305$ -ös pH-jú és 150 cm^3 $0,025 \text{ M}$ -os HCl-oldatot. Mekkora a keletkező oldat pH-ja?
6. Ammóniaoldatot titrálunk sósavoldattal. Mennyi az oldat pH-ja a titrálás megkezdése előtt, illetve az ekvivalenciapontban, ha tudjuk, hogy az ammónia bázisállandója $K_b = 1,786 \cdot 10^{-5}$, és $10,00 \text{ cm}^3$ oldat titrálásához $8,79 \text{ cm}^3$ $0,198 \text{ M}$ HCl-oldat fogyott?

107. Lehülési görbék tanulmányozása (Krioszkópos állandó meghatározása)

Feladat: A gyakorlat során a sztearinsav olvadékát tekintjük oldószerként és egyéb zsírsavakat (palmitinsav, laurinsav stb.), oldott anyagként. Lehülési görbék alapján megállapítjuk az oldószer, illetve az oldatok fagyáspontját, és meghatározzuk a sztearinsav K_f molális fagyáspontcsökkenését.

Elméleti alapok

Az anyagok bizonyos fizikai tulajdonságainak méréséből gyakran következtethetünk az illető anyag szerkezetére, összetételére vagy tisztaságára. A leggyakrabban mért ilyen fizikai tulajdonságok között van pl. a sűrűség, az olvadáspont és a forráspont is.

Egy anyag standard olvadáspontján azt a hőmérsékletet értjük, amelyen 1,00 bar külső nyomás mellett az anyag szilárd és folyékony halmazállapotú fázisa egyensúlyban van egymással. Adott anyag olvadáspontja változik a külső nyomás megváltozásával.

A tiszta, kémiaiilag egynemű (egykomponensű) anyagok olvadáspontja megegyezik a fagyáspontjával és független az egyensúlyban jelen levő fázisok viszonylagos mennyiségétől. Ez abban nyilvánul meg, hogy akár a folyadék hűtésével (fagyasztás), akár a szilárd anyag melegítésével (olvasztás) jutottunk a kétfázisú rendszerhez, annak hőmérséklete mindig azonos volt, és mindaddig állandó, amíg a kétfázisú rendszerből a teljes megolvadás, ill. megfagyás révén ismét egyfázisú nem lett.

Csekély mennyiségű idegen anyag hatására azonban megváltozik a helyzet. Az olvadáspont és fagyáspont többé nem azonos, és mindig alacsonyabb, mint a tiszta anyagé, a kétfázisú rendszer hőmérséklete pedig a kifagyott szilárd oldószer mennyiségének növekedésével fokozatosan csökken. Ezt a jelenséget hasznosítják pl. amikor az utak, járdák jégburkolatát sózással szüntetik meg. A só ilyen célú alkalmazása azonban nem javalt, mert környezeti ártalmakhoz vezet (károsítja az élővilágot, elősegíti a korróziót stb.).

A fagyáspont és olvadáspont mérését gyakran használják egy anyag tisztaságának ellenőrzésére. Ismert anyag esetén a mért olvadáspontot az irodalmival kell összehasonlítani, s ameddig a mért az alacsonyabb, az anyag nem tiszta, további tisztításra szorul. Új, még ismeretlen olvadáspontú anyagot addig kell ismételtelen tisztítani, amíg az olvadáspontja fokozatos növekedés után állandó értéket nem ér el.

Csekély mennyiségű nemillékony oldott anyag hatására a tiszta folyadéknak nemcsak a fagyáspontja, hanem több más fizikai tulajdonsága is megváltozik. Így pl. a forráspont mindig nő, a folyadék fölötti gőznyomás mindig csökken, stb, mégpedig "törvényszerűen", meghatározható, kiszámítható mértékben. Az oldószer és az oldat megfelelő fizikai tulajdonságának különbségét fagyáspontcsökkenésnek, forráspontnövekedésnek, illetve relatív gőznyomáscsökkenésnek hívjuk. A kísérleti tapasztalatok azt mutatják, hogy amennyiben az

oldat elegendően híg az oldott anyagra nézve és ideális viselkedésű, a változás mértéke független az oldott anyag minőségétől, csupán annak koncentrációjától, valamint a tiszta oldószer fizikai sajátságaitól függ. Ezeket a tulajdonságokat **kolligatív sajátságoknak** hívjuk.

A híg oldatok ΔT_f fagyáspontcsökkenése ennek értelmében közvetlenül arányos az oldott anyag molalításban kifejezett m koncentrációjával (107-1). (A molalításban kifejezett koncentráció nem más, mint az oldott anyag mólból kifejezett anyagmennyisége osztva az oldószer kg-ban kifejezett tömegével, mértékegysége ennek megfelelően mol/kg). Az arányossági tényező (K_f) az oldószer molális fagyáspontcsökkenése, más néven krioszkópos állandója csupán az oldószer anyagi minőségétől függő mennyiségeket tartalmaz (107-2).

$$\Delta T_f = K_f \cdot m \quad (107-1)$$

$$K_f = \frac{R \cdot T_{\text{fp,oldószer}}^2 \cdot M_{\text{oldószer}}}{1000 \cdot \Delta H_{\text{olv, oldószer}}} \quad (107-2)$$

ahol $T_{\text{fp,oldószer}}$ az oldószer fagyáspontja (K), $\Delta H_{\text{fp,oldószer}}$ az oldószer standard molális olvadási entalpiája (J/mol), $M_{\text{oldószer}}$ pedig az oldószer molális tömege (g mol^{-1})

Amennyiben oldódáskor az oldott anyag molekuláris állapota megváltozik (pl. asszociáció vagy disszociáció révén), az összefüggés csak úgy teljesül, ha az oldott anyag molalításban vett koncentrációját az oldatban ténylegesen jelen levő részecskékre vonatkoztatva számoljuk. Ha pedig az oldat nem ideális, hanem *reális* viselkedésű, az oldat ΔT_f fagyáspontcsökkenése az oldott anyagnak nem a molalításával, hanem az *aktivitásával* egyenesen arányos:

$$\Delta T_f = K_f \cdot a = K_f \cdot (\gamma \cdot m) \quad (107-3)$$

ahol a az oldott anyag aktivitása, γ pedig az aktivitási együttható.

Az ismertetett összefüggések azonban csak akkor érvényesek, ha a fagyáskor kivált fázis kizárólag oldószerből áll. Ha a szilárd fázis oldott anyagot is tartalmaz (szilárd oldat vagy eutektikum formájában), akkor a fagyáspontcsökkenésre nem érvényesek a híg oldatok törvényszerűségei, és ebben az esetben a fagyáspontcsökkenés nem kolligatív sajátság.

A fagyáspontcsökkenés módszerét régebben gyakran használták az oldott anyag móltömegének, molekuláris állapotának vagy aktivitási együtthatójának meghatározására, de közvetve használható a többi, kísérletileg nehezebben hozzáférhető kolligatív sajátság meghatározására is.

A mérés lényegében a tiszta oldószer és az oldat fagyáspontjának meghatározásából áll.

A fagyáspont meghatározása többféleképpen történhet:

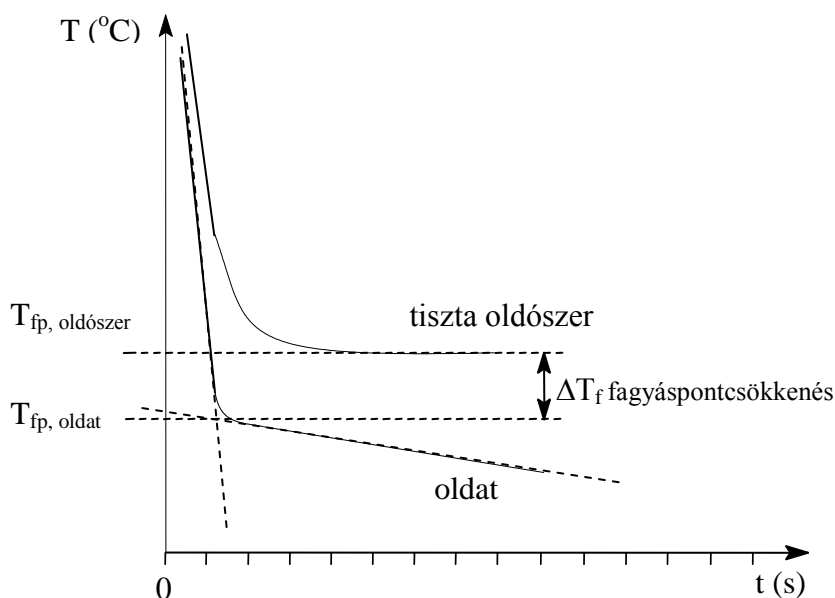
- (a) Figyeljük a szilárd fázis megjelenését, és fagyáspontnak az első kristály megjelenéséhez tartozó hőmérsékletet tekintjük. Ez a módszer meglehetősen bizonytalan és nagy hibával jár, különösen az oldatok fagyáspontjának meghatározásakor.
- (b) A fagyáspontot a lehülési görbéről olvassuk le.

A lehülési görbét úgy kapjuk, hogy a folyadékot tartalmazó, hőmérővel felszerelt széles kémcsövet a fagyáspontjánál néhány fokkal hidegebb hűtőkeverékbe állítva, intenzív keverés mellett folyamatosan hűtjük, s közben a hőmérsékletet egyenletes időközökben leolvassuk, majd a leolvasott értékeket milliméterpapíron ábrázoljuk az idő függvényében.

A 107-1. ábrán látható, hogy a tiszta oldószer lehülési görbéje jellegzetesen különbözik az oldat lehülési görbétől.

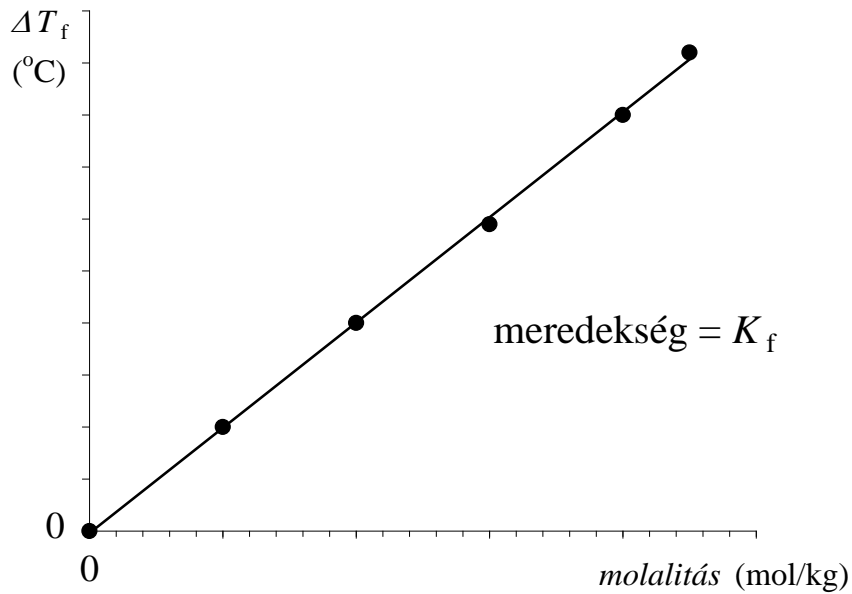
A görbe mindkét esetben meredek szakasszal indul, ami a tisztán folyadék halmazállapotú rendszer hűlésének felel meg. A tiszta oldószer görbéjének második szakasza vízszintes. Ez az állandó hőmérséklet felel meg a tiszta oldószer fagyáspontjának. Az oldat lehülési görbéjén a második szakaszban is folyamatosan csökken a hőmérséklet, de annak üteme az elsónél észrevehetően lassabb. Az oldat fagyáspontját a lehülési görbe első, meredek, és második, kevésbé meredek szakaszára húzott egy-egy érintő metszéspontja adja meg. Az oldat fagyáspontcsökkenése pedig a tiszta oldószer és az oldat fagyáspontjának különbsége.

Ahhoz, hogy a gyakorlat során mért lehülési görbék alakja valóban ennek megfelelő legyen, gondosan ügyelnünk kell arra, hogy a folyadék teljes mennyisége egyenletesen hűljön, amit a hűtőkeverék megfelelő hőmérsékletének beállításával és intenzív keveréssel biztosíthatunk.



107-1. ábra: Folyadékok hőmérsékletének változása hűlés közben, az idő függvényében

Ideális oldatok esetén tehát a molalitás függvényében ábrázolt fagyáspontcsökkenés – a 107-3 egyenletnek megfelelően – egyenest ad (107-2. ábra), melynek meredeksége K_f .



107-2. ábra: Az oldat fagyáspontcsökkenése az összetétel függvényében

Ha két anyag (*A* és *B*) azonos oldószerrel alkotott oldatainak fagyáspontcsökkenése a molalitás függvényében ugyanarra az egyenesre esik, azt mutatja, hogy a ΔT_f koncentrációfüggése független az oldott anyag minőségétől, azaz a fagyáspontcsökkenés valóban kolligatív sajátosság.

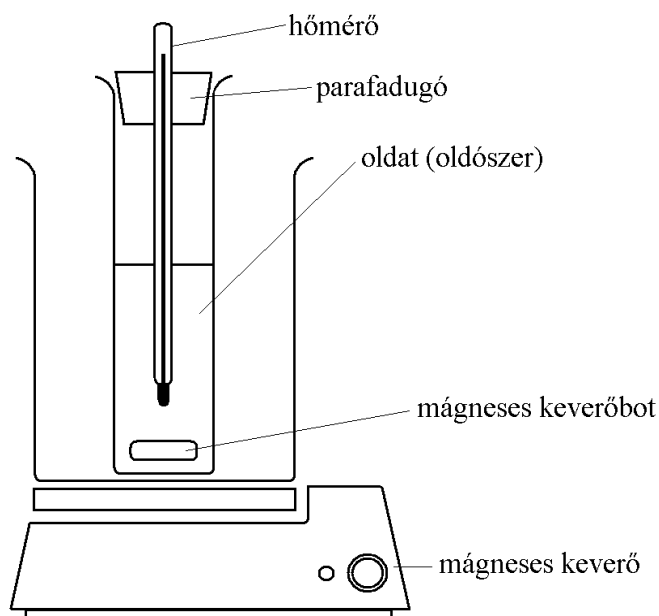
Kísérleti útmutató

I. Otthon előre elvégzendő feladat:

Írja fel a sztearinsav, a palmitinsav, a laurinsav és a mirisztinsav szerkezeti képletét!

Szükséges anyagok, eszközök:

- ✓ sztearinsav
- ✓ ismeretlen (palmitinsav, laurinsav, mirisztinsav...)
- ✓ bemérő edény
- ✓ 1db kémcső,
- ✓ 1db a kémcsőnél szélesebb átmérőjű üvegedény
- ✓ 400 cm³-es főzőpohár
- ✓ rezsó
- ✓ 100 °C-ig mérő hőmérő (parafadugóba illesztve)
- ✓ mágneses keverőbot
- ✓ mágneses keverő
- ✓ 2-propanol
- ✓ stopper (közös asztalon)



107-3. ábra: A mérési elrendezés sematikus rajza

II. Mérési feladat: Lehülési görbék mérése

- II/1. Egy 500 cm³-es főzőpoharat kb. félig töltsenek meg vízzel és melegítsék fel közel forrásig.
- II/2. Helyezzék bele a mágneses keverőbotot a tiszta, száraz kémcsőbe! Parafadugóval bezárva tárazzák ki a digitális mérlegen és mérjenek bele 6 g sztearinsavat! A sztearinsav pontos tömegét jegyezzék fel (3 tizedesjegy pontossággal)! A dugót cseréljék le a hőmérőt is tartalmazóra! Tegyék a kémcsövet a meleg vízbe, és tartsák ott addig, amíg a hőmérő kb. 90 °C-ot mutat (megolvad a zsírsav teljes mennyisége).
- II/3. Helyezzék át a kémcsövet a szélesebb átmérőjű edénybe, és keverjék az oldatot! Amikor a sztearinsav hőmérséklete kb. 84-85 °C, indítsák el a stoppert. Félpercenként olvassák le a hőmérsékletet mindaddig, míg *3-4 egymás utáni leolvasásnál azonos értéket nem észlelnek*. Az adatokat a 107-2. táblázatba jegyezzék fel (1a. mérés)!
- II/4. Melegítsék fel újra a kémcső tartalmát kb. 90 °C-ra, és ismételjék meg az előző pontban írottakat azzal a különbséggel, hogy a leolvasást 45 s-ként végezzék! Az adatokat a 107-2. táblázatba jegyezzék fel (1b. mérés)! A kémcsövet tegyék vissza a vízfürdőbe!
- II/5. A bemérő edénybe mérjenek bele kb. 0,65 g ismeretlenként kiadott zsírsavat, majd jegyezzék fel az értéket az 107-1. táblázatba 3 tizedesjegy pontossággal!
- II/6. Öntsék bele a bemérő edény tartalmát a meleg vízben levő kémcsőbe úgy, hogy a dugót kissé felemelik (nem kell teljesen kivenni a hőmérőt a kémcsőből, mert azzal esetleg eltávolítanánk a sztearinsav egy részét)! A kémcsövet tartsák a meleg vízben!
- II/7. Amennyiben a kémcsőben lévő oldat hőmérséklete elérte a 90 °C-t, akkor helyezzék át a kémcsövet a szélesebb átmérőjű edénybe! Keverjék az oldatot, majd amikor annak hőmérséklete kb. 84-85 °C, indítsák el a stoppert. Félpercenként olvassák le a hőmérsékletet mindaddig, míg *3-4 egymás utáni leolvasásnál csaknem azonos értéket nem észlelnek*. Az adatokat a 107-2. táblázatba jegyezzék fel (2. mérés)!
- II/8. Tegyék vissza a kémcsövet a meleg vízbe, és végezzék el további kb. 0,65 g ismeretlen bemérésével a II/5-7. pontban írottakat! Az adatokat a 107-2. táblázatba jegyezzék fel (3. mérés)!
- II/9. Tegyék vissza a kémcsövet a meleg vízbe, és végezzék el további kb. 0,65 g ismeretlen bemérésével a II/5-7. pontban írottakat! Az adatokat a 107-2. táblázatba jegyezzék fel (4. mérés)!
- II/10. Az eszközök megtisztításának érdekében tegyék a kémcsövet a forró vízbe! A homogénné vált rendszerből vegyék ki a hőmérővel ellátott dugót és a keverőbotot, majd az oldatot öntsék bele az „ELSŐDLEGES ZSÍRSAV HULLADÉK” jelzésű üvegbe! A vízfürdőként alkalmazott főzőpoharat helyezték át a mágneses keverőre! A mágneses keverőbotot tegyék vissza a kémcsőbe, és töltsék fel azt kb. $\frac{3}{4}$ részig 2-propanollal! Dugaszolják be a hőmérőt tartalmazó parafadugóval, és tegyék bele a forró vízbe! Keverjék néhány percig az oldatot, hogy eltávolítsák a kémcső valamint a hőmérő faláról az esetleges zsírsav szennyeződéseket! A kémcső tartalmát a „MÁSODLAGOS ZSÍRSAV HULLADÉK” jelzésű üvegbe öntsék! Öblítsék át a kémcsövet egy kevés 2-propanollal (maradékát a

„MÁSODLAGOS ZSÍRSÁV HULLADÉK” jelzésű üvegbe öntsék), majd szárítsák meg hajszáritóval! A hőmérőt és a keverőbotot is tiszta, száraz állapotban adják át!

III. A mérési eredmények feldolgozása:

- III/1. Ábrázolja a négy lehülési görbe adatait (ld.: 107-1. ábra). Egy adott mérési sorozathoz azonos, de a különbözőkhöz eltérő jeleket használjon! Az 1a. valamint az 1b. mérések megkülönböztetésére érdemes másfajta színű pontokat ábrázolni!
- III/2. A görbékről olvassa le a tiszta sztearinsav, valamint a 107-2. táblázatban feltüntetett (ismeretlenként kiadott zsírsavakat is tartalmazó) oldatok fagyáspontjait! Számítsa ki az oldatok ΔT_f fagyáspontcsökkenését! Az eredményeket az 107-1. táblázat megfelelő helyeire írja be!
- III/3. Számítsa ki, hogy az egyes mérésekhez mennyi ismeretlent mért be! Az értékeket írja be az 107-1. táblázatba, majd számolja ki a molalításokat! Vegye figyelembe, hogy az egyes lépésekben bemért zsírsavaknak az összesített mennyiségével kell számolni!
- III/4. Ábrázolja a fagyáspontcsökkenéseket az oldatok molalitásának függvényében (mind a három pontot ugyanarra az ábrára). Amennyiben a pontok egy, az origón átmenő egyenesre esnek (ld.: 107-2. ábra), számolja ki az egyenes meredekségét és a K_f értékét. Hasonlítsa össze az irodalmi értékkel ($K_f = 4,5 \text{ }^\circ\text{C kg/mol}$)!

IV. Diszkusszió:

Szövegesen értékelje a kapott mérési és számítási eredményeket, ábrákat a következő, ajánlott szempontok felhasználásával:

- Milyen alakú lehülési görbéket kapott? Tapasztalt-e különbséget a tiszta oldószer és az oldatok lehülési görbéjének menetében?
- Mennyire pontosan tudta leolvasni a kívánt fagyáspontokat? Volt-e egyértelmű töréspontja a lehülési görbéknek?
- Hogyan változott a fagyáspontcsökkenés az oldatok molalítása függvényében? Hogyan illeszkedtek a kísérleti pontok a görbére (egyenesre)?
- Mennyire pontosan lehetett megállapítani a pontok alapján a sztearinsav molális fagyáspontcsökkenését?
- Meg tudja-e állapítani a méréséből, hogy kolligatív sajátság-e a fagyáspontcsökkenés a vizsgált esetben? Hogyan?
- Melyek voltak a legfőbb hibaforrások a mérés során?
- Hogyan viszonyul a K_f kapott értéke az irodalmi értékhez?

Függelék

107-1. táblázat: Molalitás és fagyáspont értékek

Mérés sorszáma (anyag)	$M_{\text{oldott anyag}}$ (g/mol)	Bemérési tömegek (g)	Oldott anyag össztömege (g)	molalitás (mol/kg)	fagyáspont T_f (°C)	ΔT_f (°C)
1. mérés (szt.)	—	$m_{\text{szt}} = \dots\dots\dots$	—	—		
2. mérés (szt. + ism.)		$m_{\text{ism}} = \dots\dots\dots$				
3. mérés (szt. + ism.)		$m_{\text{ism}} = \dots\dots\dots$				
4. mérés (szt. + ism.)		$m_{\text{ism}} = \dots\dots\dots$				
szt. = <i>sztearinsav</i> ism. = <i>ismeretlen</i>					$K_f = \dots\dots\dots \text{°C kg/mol}$	

107-2. táblázat: A lehülési görbék adatai

1a. mérés (sztearinsav)		1b. mérés (sztearinsav)		2. mérés (szt. + ism.)		3. mérés (szt.+ism.)		4. mérés (szt.+ism.)	
t (perc vagy s)	T (°C)	t (perc vagy s)	T (°C)	t (perc vagy s)	T (°C)	t (perc vagy s)	T (°C)	t (perc vagy s)	T (°C)
Mind az öt mérésorozatnál kb. 30-35 sort kell kihagyni a mérési adatpároknak.									

Ellenőrző kérdések

Elméleti kérdések:

1. Mi a különbség a tiszta oldószer és az oldat lehülési görbéje között? Elemezze a görbéket. Miért lehet egy anyag fagyáspontjának mérését az anyag tisztaságának ellenőrzésére használni?
2. Mikor tekintünk egy mennyiséget kolligatív sajátságnak? Milyen kolligatív sajátságokat ismer?
3. Mit értünk az oldat fagyáspontcsökkenésén és mit az oldószer molális fagyáspontcsökkenésén? Milyen összefüggés van közöttük? Adja meg az egyenletben szereplő szimbólumok jelentését és mértékegységét is! Hogyan nevezzük másképp az oldószer molális fagyáspontcsökkenését?

Számítási feladatok:

1. Mi a molalításban kifejezett koncentrációja annak az oldott anyagnak, amelynek 0,5 mólja van feloldva 200 g oldatban? ($M = 80,0 \text{ g/mol}$)
2. Hány gramm oldott anyag van 100 gramm 0,5 mol/kg oldószer molalítású oldatban, ha az oldott anyag moláris tömege 100 g/mol?
3. Mennyi az oldószer molális fagyáspontcsökkenése (mértékegységgel!), ha a felhasználásával készített híg oldat fagyáspontcsökkenése 3,00 K, az oldott anyag molalítása pedig 0,25 mol/kg?
4. Mennyi a moláris tömege annak a szénhidrátnek, melynek 25,00 g-ját 200,0 g vízben feloldva a kapott oldat fagyáspontja $-0,68 \text{ °C}$ lett? A víz kriozkópos állandója $1,86 \text{ K kg mol}^{-1}$.
5. Mennyi a hexán molális fagyáspontcsökkenése, ha 20,0 g hexánba 4,00 g benzolt keverve $2,80 \text{ °C}$ fagyáspontcsökkenést mérünk?
6. Számoljuk ki, hogy 2,00 dl 20,0 g cukrot ($M = 180 \text{ g/mol}$) tartalmazó szirupnak ($\rho = 1,17 \text{ g/cm}^3$) mennyi a fagyáspontja, ha a víz kriozkópos állandója $1,86 \text{ K/(mol kg}^{-1})$!

108. Elektrolízis

(Az áthaladt töltés meghatározása különböző adatokból)

***Feladat:** Sorba kötött durranógázcélában, illetve réz-coulombméterben végrehajtott elektrolízis során az áthaladt töltésmennyiséget háromféle módon számítjuk ki: 1. a fejlődött durranógáz térfogatából, 2. a réz-coulombméter katódján és anódján bekövetkezett tömegváltozásból, 3. az elektrolízis időtartamának és az alkalmazott áramerősségnek a szorzataként. Az eredmények egymással való összehasonlítását követően javaslatot teszünk a számunkra legmegbízhatóbbnak tartott módszerre.*

Elméleti alapok

Az elektrokémia az elektromos áram és az anyagi rendszerekben lejátszódó kémiai folyamatok kölcsönhatásával foglalkozik. Amennyiben a megfontolások az egyenáramra korlátozódnak, akkor ez a kölcsönhatás két fő csoportba sorolható:

- a.) az anyagi rendszerben lejátszódó kémiai változások elektromos energiát termelnek (galvánelem),
- b.) az elektromos energia kémiai változásokat idéz elő az anyagi rendszerben (elektrolizáló cella).

Az elektrokémiai folyamatok elektromos cellában játszódnak le. Az elektromos cella legegyszerűbb formája egy elektrolit oldatból vagy olvadékból és a bele merülő két azonos vagy különböző fémdarabból ill. elektronvezető anyagból, pl. szénből, vezető oxidból (elektródok) áll. Elektromos cellán áram tehát két módon haladhat át:

- a.) az elektródokat terhelőellenálláson keresztül zárjuk (galvánelem),
- b.) külső áramforrásból áramot vezetünk át a cellán (elektrolizáló cella).

Mindkét esetnek óriási, szerteágazó gyakorlati jelentősége van, és a vonatkozó tudományos és technikai irodalom hatalmas. Jelenlegi feladatunk csupán az elektrolízis egyetlen problémájának, az elektromos töltés meghatározásának vázlatos megvilágítására szorítkozik.

Elektrolízisen a b.) pont szerinti azon folyamatok összességét értjük, amelyek az elektrolizáló cellában egyenáram hatására lejátszódnak. Az elektrolízis primer folyamatai: (i) az elektrolitban levő ionok vándorlása az ellenkező töltésű elektród irányába (ii) az elektródok felületén bekövetkező redoxi folyamat. Az elektródokon a primer folyamatban keletkező anyagok esetleges további reakciója az oldószerrel, egymással, az elektród anyagával, stb. az elektrolízis szekunder folyamataihoz tartozik.

Az áramforrástól az elektródokig az áramot a fémes vezetőben elektronok, az elektrolitban pedig a vándorló ionok szállítják. A fémes vezetés ionossá és fordítva az

elektrodok felületén válik, s az elektromos vezetés típusának megváltozása mindkét elektród felületén kémiai (redoxi) reakciót eredményez. Az egyik elektródon – a katódon – az oldatban levő pozitív ionok elektront vesznek fel (redukció), a másikon – az anódon – az oldatban levő más ionok elektront adnak le (oxidáció). A leadott és felvett elektronok száma mindig szigorúan azonos.

Az elektrolízis során az elektródokon lejátszódó reakciók a részt vevő anyagok relatív oxidációs-redukációs hajlamától függenek. A szén (grafit) vagy a platina meglehetősen inert az elektrolitikus oxidációval szemben, így platina- vagy grafit-elektrodok alkalmazása esetén az elektród nem vesz részt oxidációs reakcióban. Nem így van ez azonban pl. a timföld elektrolízisének, ahol az alkalmazott grafit anód folyamatosan oxidálódik különböző szén-oxidokká, ezért a grafit anódok fogynak, folyamatosan pótolni kell őket.

Általánosságban elmondható, hogy az egyes esetekben mindig meg kell vizsgálni és meg kell adni a vándorló ionokat és az elektródfolyamatokat egyaránt.

A Faraday-törvény az elektrolizáló cella elektródjain keletkező anyagok mennyisége és az áthaladó elektromos töltés (Q) nagysága között állapít meg összefüggést. A Faraday-törvény szerint az elektromos áram által elektrolitoldatból leválasztott anyagmennyiség közvetlenül arányos az áthaladt elektromosság mennyiségével. 1,00 mól anyag leválasztásához annyiszor 96487 C töltés ($C = \text{coulomb}$, a töltés mértékegysége) szükséges, ahány mól elektront vett részt az egy mólnyi anyag semlegesítésében. A 96487 C, más néven 1 F (Faraday-állandó) nem más, mint 1,00 mol elektrontöltése:

$$F = N_A \cdot e = 6,02214 \cdot 10^{23} \cdot 1,602177 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 96487 \text{ C mol}^{-1} \approx 9,65 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}.$$

Az elektromos töltés mérésének alapjai:

Gyakran előforduló feladat, hogy elektrolízisnél az áthaladt töltést kell meghatározni. Az elektrolizáló cellán áthaladt elektromos töltés (Q) az áramerősség (I) idő szerinti integrálja:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} I \cdot dt \quad (108-1)$$

A töltés meghatározásának legegyszerűbb módja, ha az elektrolízist állandó áramerősséggel végzik. Ekkor ugyanis felírható:

$$Q = I \cdot (t_2 - t_1) \quad (108-2)$$

ahol t_1 és t_2 az elektrolízis kezdeti és végső időpontja. Tehát a mérés időmérésre vezethető vissza, és a cellán áthaladt töltés nagysága egyszerűen az eltelt idő és az állandó áramerősség szorzataként adódik.

Coulombméterek:

Gyakran előfordul, hogy a mérés során az áramerősség nem állandó, hanem időben változó. Ilyen esetekben a töltés meghatározására vagy a Faraday-törvényre épülő elektrokémiai, vagy az elektronikus megoldást lehet választani. Az olyan berendezéseket, amelyek segítségével áthaladt elektromos töltést lehet meghatározni, coulombmétereknek nevezzük. A coulombmétereket sorba kell kötni azzal az elektrolizáló cellával, melyen az áthaladt töltést meg akarjuk határozni.

Faraday-törvény alapján működő coulombméterek:

A coulombméterek gyakran alkalmazott változatai olyan elektrolizáló cellák, melyekben az elektródok azonos fémből készülnek, és saját ionjaikat tartalmazó oldatba merülnek. Az elektrolízis során a coulombméter katódján leválasztott fém tömegét megmérve, a Faraday törvény alapján kiszámíthatjuk, hogy az elektrolízis ideje alatt mennyi töltés haladt át a rendszeren. Az ezen az elven működő coulombméterek annál pontosabbak, minél nagyobb az adott töltés hatására levált fém tömege.

Az egyik legpontosabb az *ezüstcoulombméter*, mert a leválasztott tömeg viszonylag nagy. Ennek katódja platinatégely, anódja ezüstrúd, az elektrolit 15-20 tömeg%-os AgNO_3 -oldat. Bár pontos töltésmeghatározást tesz lehetővé az ezüstcoulombméter, mégsem használják széleskörűen, mert nagyon drága.

A *réz-coulombméter* kevésbé pontos, de olcsóbb, könnyebben kezelhető, ezért elterjedtebben használják a gyakorlatban. A réz-coulombméter vörösréz-elektrod lemezekből áll, amelyek Oettel-oldatba merülnek. (Az Oettel-oldat literenként 125 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -ot, 50 g tömény kénsavat és 50 g etil-alkoholt tartalmaz.) A berendezés csak akkor működik pontosan, ha a katód-áramsűrűség 5-10 mA/cm^2 értékek között van. A réz-coulombméter katódján mérhető tömegnövekedésből, illetve az anódon mérhető tömegcsökkenésből következtethetünk az áthaladt töltésmennyiségre.

Mind az ezüst-, mind pedig a réz-coulombméter csupán szakaszos töltésmeghatározásra alkalmas, mert a mérést meg kell szakítani arra az időre, amíg a levált fém tömegét meghatározzuk (szárítás, mérlegelés).

Folyamatos mérést tesz lehetővé a *durránógáz-coulombméter*, amelynek elektródjai platinából készülnek és 20 tömeg%-os kénsavba merülnek. A gyakorlaton a durranógáz-cellában lejátszódó elektrolízis során fejlődött gáz térfogatát egy „primitív gázbüretta” segítségével mérjük, majd a légköri nyomás, a jelenlevő folyadékok gőznyomása és a hőmérséklet ismeretében a gáztörvények és a Dalton-törvény segítségével számítjuk ki a fejlődött gázok anyagmennyiségét. A fejlődő gáz az üvegcsőben a folyadékszintet lenyomja, s a reakció előtti és utáni szintkülönbség adja a gáz térfogatát (V).

Amennyiben feltételezhetjük, hogy a fejlődött gáz és a jelen levő gőzök tökéletes gáznak tekinthetők, érvényes a tökéletes gázok állapotegyenlete:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} \quad (108-3)$$

ahol V a gáz térfogata (m^3), n az anyagmennyisége (mol), R az egyetemes gázállandó (értéke: $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T a gáz hőmérséklete (K) és p a nyomás (Pa).

Úgy kell megtervezni a kísérleteket, hogy olyan körülmények között olvassuk le V értékét, amelyek között a gáz nyomása és hőmérséklete is pontosan ismert. A gáz hőmérséklete azonosnak tekinthető a laboratóriuméval, amelyet egy hőmérő segítségével lehet megállapítani.

A gyakorlat során alkalmazott elrendezésben a gázt felfogó üvegcsőben uralkodó nyomás (p_b) éppen egyenlő lesz a külső légnyomással (p_k).

$$p_b = p_k \quad (108-4)$$

A légnyomás mindenkori értéke a laboratóriumban található barométerről leolvasható. Az így meghatározott nyomás azonban nem csupán a fejlődött gáztól származik, a zárt reakciótér a reakcióelegy és a zárófolyadék gőzét is tartalmazza és arra nézve telítettnek tekinthető. Ha vizes oldatot alkalmazunk zárófolyadékként, ez telített vízgőz. A fejlődött gáz parciális nyomása (p_g) a reakciótérben kiszámolható a Dalton-törvény felhasználásával:

$$p_b = p_g + p_v \quad (108-5)$$

valamint a (108-4) összefüggés figyelembevételével (A számítás módjának részletesebb leírását valamint a p_v értékeket a 105 sz. Gázvolumetria című gyakorlat tartalmazza).

Elektronikus coulombméterek:

A teljesség kedvéért meg kell említeni, hogy az áthaladt elektromos töltés mennyisége tisztán elektronikusan, integráló áramkörrel is meghatározható. Ez a probléma a fizika tárgykörébe tartozik.

Kísérleti útmutató

I. Otthon előre elvégzendő feladatok:

- I/1. Ismétlje át, hogyan válthatóak egymásba a nyomást kifejező mértékegységek (bar, Pa, torr, Hgcm, Hgmm) és töltsse ki a 108-1. táblázatot! Erre azért van szükség, mert a barométerről Hgcm-ben olvassuk le a légnyomást, a telített vízgőz nyomását a Vegyészek Zsebkönyve alapján torr-ban adjuk meg, az általános gáztörvény (108-3) egyenletben szereplő alakjában pedig a nyomás Pa mértékegységgel szerepel.
- I/2. Írja fel a durranógázcella, illetve a rézcoulombmérő elektródfolyamatait a 108-2. és 108-3. táblázat megfelelő helyeire!

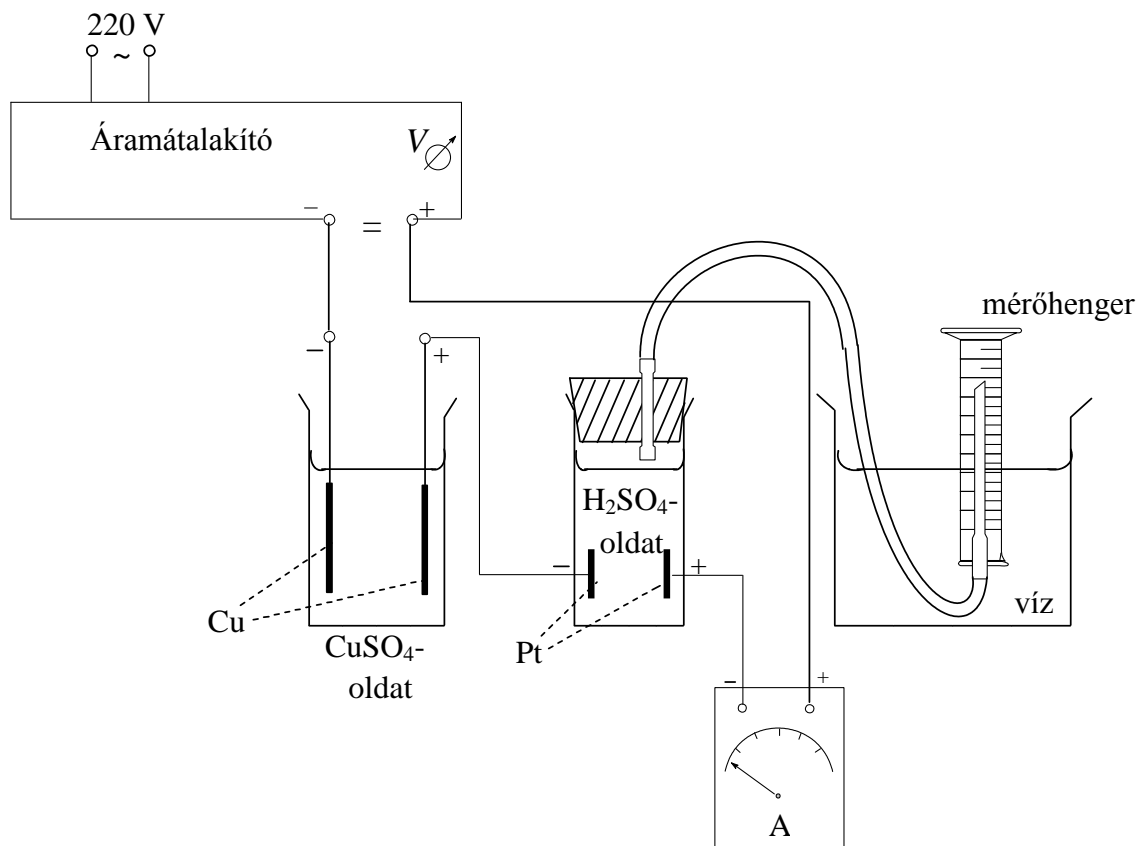
Szükséges anyagok, eszközök:

- ✓ tápegység, áramerősség-mérő (asztalon)
- ✓ rézcoulombmérő 150 cm³-es főzőpohárral, rézelektrodokkal
- ✓ durranógázcella
- ✓ banándugós vezetékek
- ✓ mérőhenger a fejlődő gáz felfogásához
- ✓ érfogó
- ✓ Oettel-oldat
- ✓ csiszolópapír
- ✓ desztillált víz
- ✓ szűrőpapír
- ✓ stopper (közös asztalon)

II. Mérési feladat: A kísérleti berendezés összeállítása

- II/1. Tisztítsa le a coulombmérő elektródjait finom csiszolópapírral, öblítse le desztillált vízzel és helyezze száradni szűrőpapírra.
- II/2. Míg az elektródok száradnak, a 150 cm³-es főzőpoharat Oettel-oldattal töltsse meg.
- II/3. Száradás után milligramm pontossággal mérje meg a légszáraz rézkatód és rézanód tömegét. *A nagyobb tömegűt válassza anódnak (+ pólus), a kisebb tömegűt katódnak (– pólus).* Írja fel az adatokat a 108-2. táblázatba. Ügyeljen, hogy ne keverje össze az elektródokat!
- II/4. Mérje meg a katód oldalainak szélességét vonalzóval, és számolja ki a katód felületét (ne feledje, hogy a katódnak két, téglalapnak tekinthető oldala van!). Írja fel az eredményt a 108-2. táblázatba!

- II/5. Számolja ki, hogy milyen áramerősséggel kell elektrolizálni, hogy a katód-áramsűrűség kb. 10 mA/cm^2 legyen. Írja fel az eredményt a 108-2. táblázatba!
- II/6. Helyezze a rézelektrodákat a coulombméter plexi tartójába, ügyelve, hogy ne keverje össze az anódot és a katódot. Helyezze a tartót az Oettel-oldattal megtöltött főzőpohárra úgy, hogy a folyadék ellepje a rézelektrodákat.
- II/7. A 108-1. ábrán látható kapcsolási rajznak megfelelően csatlakoztassa a rézkatódhoz a tápegység negatív kivezetését, és az anódhoz a híg kénsavval megtöltött Pt-elektrodás elektrolizáló cellát, ahhoz kapcsolja sorba az ampermérőt, annak pozitív pólusát pedig csatlakoztassa a tápegység pozitív kivezetéséhez. Ellenőrizze, hogy az ampermérő a megfelelő méréshatárban legyen! A külső ampermérőre azért van szükség, mert a tápegység belső műszere nem elég pontos. A tápegységet egyelőre még ne kapcsolja be.
- II/8. A Pt-elektrodás cella gázterét gumicsővel csatlakoztassa ahhoz a mérőhengerhez, melyet fejjel lefelé helyezett el az üvegedényben levő vízbe. A fecskendő segítségével szakaszosan szívja ki a mérőhengerből a levegő nagy részét. Két szakasz között a csövet érfogóval szorítsa el. Állítsa be a víz szintjét a mérőhenger legfelső osztásrészéhez (V_0). Jegyezze fel a 108-3. táblázatba, melyik beosztásnál áll a víz szintje. Ezt az egyszerű összeállítást használjuk az elektrolízis során fejlődött gáz felfogására és térfogatának mérésére. Ha a vízszint még az elektrolízis megkezdése előtt csökkenne, az a rendszer tömítetlenségét jelenti, ezt jelezze a technikusnak.



108-1.ábra: A kísérleti berendezés kapcsolási rajza

III. Mérési feladat: Elektrolízis

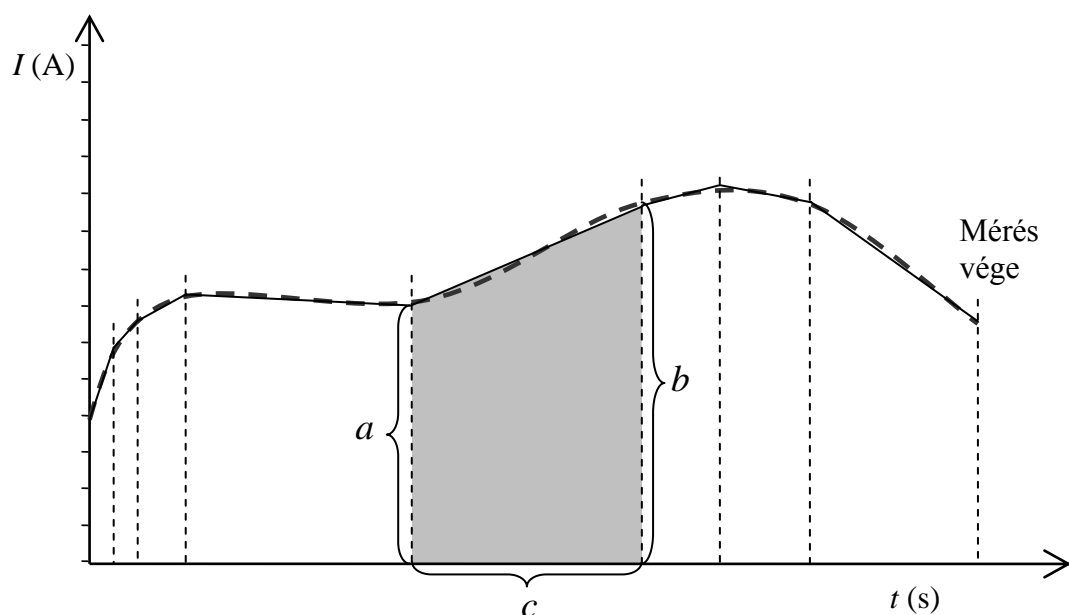
- III/1. Kapcsolja be a tápegységet. A tápfeszültség fokozatos növelésével állítsa be a szükséges áramerősséget. Indítsa el a stoppert. Ettől kezdve a feszültségen ne változtasson, az áramerősséget 5 percenként jegyezze fel a 108-4. táblázatba.
- III/2. Az elektrolízist egy órán keresztül folytassa, majd kapcsolja ki a tápegységet. Jegyezze fel a 108-3. táblázatba, melyik beosztásnál áll a víz szintje a gázfelfogó mérőhengerben (V_v). Emelje ki a rézcoulombméterből a katódot és az anódot, óvatosan öblítse le desztillált vízzel, szárítsa meg szűrőpapírra fektetve. Ügyeljen, hogy ne keverje össze az elektródokat. *A mérés végeztével az Oettel-oldatot öntse vissza a flakonjába!*
- III/3. Száradás után milligramm pontossággal mérje meg a légszáraz rézkatód és rézanód tömegét. Írja fel az adatokat a 108-2. táblázatba.
- III/4. A laboratóriumban található hőmérőről olvassa le a hőmérsékletet, a barométerről pedig a légnyomást. Az 105-5. táblázatból keresse ki ill. interpolálással állapítsa meg, hogy az adott hőmérsékleten mennyi a telített vízgőz parciális nyomása. Az adatokat írja fel a 108-3. táblázatba.

IV. Mérési feladat kiértékelése:

- IV/1. Mind a katód, mind az anód tömegváltozásának alapján számolja ki a rézcoulombméterben áthaladt elektromos töltésmennyiséget (töltse ki a 108-2. táblázatot).
- IV/2. A gázfelfogó mérőhengerben mért, elektrolízis előtti és utáni vízszint különbségéből számolja ki a durranógáz térfogatát. Számítsa ki a fejlődött durranógáz nyomását és anyagmennyiségét is a (108-3) - (108-5) egyenletek figyelembe vételével. A reakció sztöchiometriájának ismeretében számítsa ki az oxigén- és hidrogéngáz anyagmennyiségét is, majd az elektródreakcióknak megfelelően adja meg az áthaladt töltésmennyiséget (fejezze be a 108-3. táblázat kitöltését).
- IV/3. Az áramerősség-idő adatokból is ki lehet számolni a töltést. Ha az áramerősség nem változik lényegesen a mérés során, akkor az átlag áramerősség és az elektrolízis idejének a szorzata adja meg a töltést.
- IV/4. Ha azonban az áramerősség lényegesen, és nem monoton módon változik az elektrolízis során, grafikus integrálást kell alkalmazni. Ennek érdekében ábrázolja mm-papíron a feljegyzett áramerősség-idő adatpárokat (108-2. ábra, vastag szaggatott vonal)! A görbe alatti terület (T_x) adja meg a töltést. Mivel a görbe legtöbbször egy szabálytalan síkidomot határol, a terület nem számítható ki egyszerűen. Azonban ez a terület minden esetben felbontható trapézok összegére. Ezeket a trapézokat úgy érdemes megrajzolni, hogy a mért görbét először közelítőleg egyenes szakaszokra

osztjuk (108-2. ábrán látható vékony folytonos vonalak). Ezután ezeknek az egyeneseknek a találkozásától függőlegesen vonalakat húzunk az y tengellyel párhuzamosan az x tengelyig (függőlegesen szaggatott vonalak). Ezzel megkaptuk a trapézokat, amelyek összege a görbe alatti teljes területet megadja. Egy ilyen trapéz az ábrán szürkével van jelölve. A trapéz területét leíró képlet segítségével kiszámolhatjuk az egyes trapézok területét, majd a teljes integrál értékét.[#]

$$\text{Trapéz területe} = c \cdot (a+b)/2 \quad (108-6)$$



108-2. ábra: A trapéz-módszer alkalmazása numerikus integrálásra. Az ábrán (és a gyakorlatban általában) nem egyeneses beosztást alkalmazunk.

[#] Egy másik lehetőség is van, ami ugyan nem ilyen “tudományos”, de egy igen ötletes “**vegyész-megoldás**”: Ekkor is először mm-papíron ábrázolja a feljegyzett áramerősség-idő adatpárokat. Ezután ollóval pontosan vágja ki a szabálytalan alakzatot, és mérje meg a tömegét! Ugyanabból a papírból vágjon ki az alakzattal közel azonos területű négyzetet vagy téglalapot, és annak is mérje meg a tömegét! A síkidom oldalain az ábrázolásnál használt léptékeket alkalmazva a terület kiszámításával megadható a szabályos idom által „képviselet” töltés mennyisége. Amennyiben a mm-papír vastagsága elég egyenletes, a két papírdarab tömege úgy aránylik egymáshoz, mint a területeik. Tekintve, hogy a szabályos síkidom által „képviselet” töltés is ismert, a területarányok alapján kiszámolható az ismeretlen területhez tartozó is.

V. Diskusszió:

A mérési tapasztalatok és eredmények alapján szövegesen értékelje a kapott eredményeket a következő szempontok segítségével:

- Hasonlítsa össze a réz-coulombmérer katódján, illetve anódján bekövetkező tömegváltozást és a belőlük számított töltés nagyságát. Melyiket tartja pontosabbnak és miért?
- Hasonlítsa össze a különböző módon meghatározott töltéseket. Nagynak tartja-e a különbséget? Mi lehet az oka a különbségnek? Melyiket tartja legmegbízhatóbbnak és miért?
- Állandó volt-e az áramerősség az időben? Ha nem, hogyan változott (monoton nőtt, vagy csökkent, esetleg előbb nőtt, később állandó volt, stb.)? Mivel magyarázná?
- Ha nem ismerné a réz móltömegét, hogyan tudná azt kiszámolni a mérési adataiból?

Függelék**108-1. táblázat:** A nyomás mértékegységei

1 HgcmHgmmPa
1 torrHgmmPa
1 barHgmm.Pa

108-2. táblázat: Az áthaladt töltésmennyiség meghatározása réz-coulombmérerrelAz elektród felülete: cm²

Áramerősség: A

	elektród-folyamat egyenlete	$m_{0,elektród}$ (g)	$m_{v,elektród}$ (g)	$\Delta m_{elektród}$ (g)	$\Delta n_{elektród}$ (mol)	$\Delta n_{elektron}$ (mol)	áthaladt Q (C)
katód							
anód							

108-3. táblázat: Az áthaladt töltésmennyiség meghatározása durranógáz-cellában

	katód	anód
elektrodfolyamat egyenlete		
V_0 (cm ³)		
$V_{\text{végső}}$ (cm ³)		
$V_{\text{durranógáz}}$ (m ³)		
p_k (Hgcm)		
p_k (Pa)		
p_v (torr)		
p_v (Pa)		
p_g (Pa) = $p_k - p_v$		
T_{labor} (K)		
$n_{\text{durranógáz}}$ (mol)		
n_{elektron} (mol)		
Q (C)		

108-4. táblázat: Az áramerősség időszerinti változása

t (s)	I (A)
$Q = \dots\dots\dots$ C	

Ellenőrző kérdések

Elméleti kérdések:

1. Mit nevezünk elektrolízisnek? Mik a lényeges folyamatai?
2. Mit mond ki a Faraday-törvény? Hogyan értelmezhető a benne szereplő 96500 C töltés kiemelt jelentősége?
3. Ismertesse a gyakorlatban szereplő háromféle elektromos töltésmeghatározó módszer lényegét.
4. Milyen részei vannak a gyakorlat során használt rézcoulombmérnek? Hogyan működik? Írja fel az elektródokon lejátszódó folyamatok egyenleteit.
5. Milyen reakciók játszódnak le híg kénsavval töltött Pt elektródás elektrolizáló cella (durranógáz-cella) anódján és katódján? Mi ennek a jelentősége az elektromos töltés meghatározása szempontjából?

Számítási feladatok:

1. Mennyi réz válik le a rézcoulombmér katódján, ha a rézcoulombmérén 40,2 percen keresztül 0,8 A erősségű egyenáramot bocsátunk át? $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g/mol}$
2. Mekkora töltés haladt át azon a durranógáz-coulombmérén, amelyben az elektrolízis során $493,0 \text{ cm}^3$ normálállapotú durranógáz fejlődött?
3. Nátrium-szulfát-oldatot elektrolizálva az elektródokon 772 C töltés haladt át. Mekkora a fejlődő gázok térfogata standardállapotban?
4. Ezüst-nitrát-oldatot elektrolizálunk grafit elektródok között 2,0 órán át 5,0 A áramerősséggel. Mekkora töltés haladt át, mekkora tömegű ezüst válik le és mekkora térfogatú normálállapotú gáz fejlődik a másik elektródon? $M_{\text{Ag}} = 107,9 \text{ g/mol}$
5. CuSO_4 -oldat grafit elektródok közötti elektrolízisével 10,0 g rezet akarunk leválasztani. Mennyi ideig kell 5,0 A áramerősséggel elektrolizálni? Mekkora térfogatú standardállapotú gáz fejlődik közben a másik elektródon? $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g/mol}$

109. Polarimetria

(Fajlagos forgatóképesség és koncentráció meghatározása, glükóz mutarotációjának tanulmányozása)

Feladat: A gyakorlat két részből áll. (i) Az első feladatban ismeretlen cukor-típusú vegyület azonosítását végezzük el: a kiadott cukorból készített, pontosan ismert koncentrációjú oldatoknak mérjük a forgatóképességét, majd ábrázoljuk a koncentráció függvényében. A kapott egyenes meredekségéből kiszámoljuk a fajlagos forgatóképesség értékét, s azt a mellékelt táblázat adataival összevetve azonosítjuk a vegyületet. Ezután a fajlagos forgatóképesség ismeretében, ismeretlen koncentrációjú oldat forgatóképességét megmérve, meghatározzuk a koncentrációját. (ii) A második feladatban a glükóz mutarotációját tanulmányozzuk az oldat forgatóképességének időbeli változásának követésével.

Elméleti alapok

A közönséges monokromatikus fény rezgései a haladási irányra merőleges minden lehetséges síkban történnek. Ha ilyen fénysugarat bizonyos anyagokon, pl. polaroid lemezen, vagy Nicol-prizmán[#] átbocsátunk, az csak egyetlen síkban rezgő sugarakat enged keresztül. Az átbocsátott fény síkban polarizált, azaz poláros fény. A rezgés iránya és a sugár által meghatározott síkot – amelyben a rezgés történik – a rezgés síkjának nevezzük.

Egyes anyagok – amikor a fény áthatol rajtuk – a fényrezgések síkját elforgatják. A szilárd testek között csak bizonyos kristályrendszerhez tartozó kristályok ilyen tulajdonságúak, a szabályos rendszerbeliek nem. Ha az anyag csak kristályos állapotban aktív (mint pl. a kvarc), megolvadt vagy oldott állapotban viszont nem, akkor a jelenség oka a kristályszerkezetben van, ha ellenben az aktivitás oldott vagy megolvadt állapotban is megmarad, az a molekulaszervezet sajátosságára (aszimmetriájára) vezethető vissza. Az ilyen anyagokat *optikailag aktív* anyagoknak nevezzük. Ezen aktív anyagok jelenlétének kimutatására, azonosítására, inaktív oldószerrel készült oldataiban koncentrációjának meghatározására, bizonyos kémiai folyamatok időbeli lefolyásának követésére, stb. felhasználhatjuk az optikai forgatóképességet.

Az optikai forgatóképesség függ a vizsgált homogén fény hullámhosszától (λ) és a hőmérséklettől (T). A forgatás szöge (α) szigorúan arányos a fény által az anyagban megtett úthosszal (l), oldatoknál *megközelítőleg* arányos az oldat koncentrációjával (c) is:

[#] A Nicol-féle prizma (vagy röviden nikol) olyan, megfelelően csiszolt és ragasztott mészpátkristályból áll, amely csak egyetlen, síkban polarizált fénysugarat enged át.

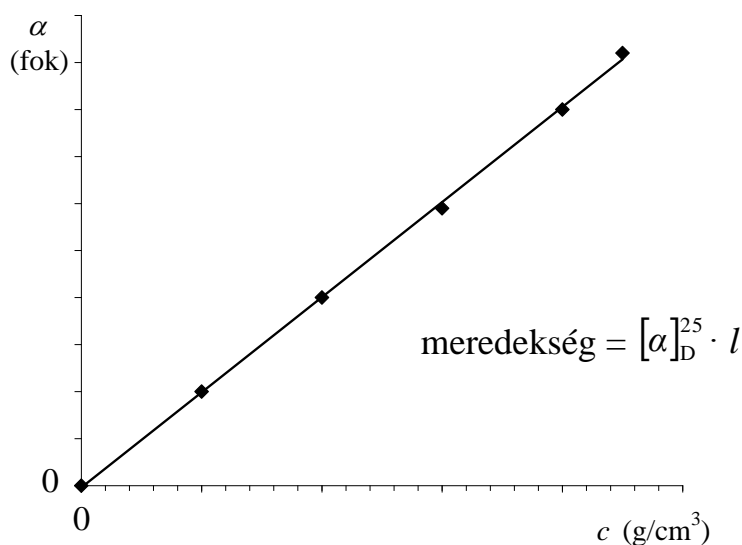
$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^T \cdot c \cdot l \quad (109-1)$$

ahol c az aktív anyag oldatbeli koncentrációja g cm^{-3} -ben (vegyes% százalékszázadrésze), l a fény optikai úthossza (küvetta-hossz) dm-ben, $[\alpha]_{\lambda}^T$ az aktív anyag fajlagos forgatóképessége λ hullámhosszúságú fényre vonatkoztatva, T hőmérsékleten.

A *fajlagos forgatóképesség*en azt a szöveget értjük, amellyel a síkban polarizált λ hullámhosszú fény polarizációs síkja elfordul, amikor T hőmérsékleten az anyag $1,00 \text{ g/cm}^3$ koncentrációjú oldatának $1,00 \text{ dm}$ -én áthalad. Az optikai aktivitás mértékének tekinthető, adott λ és T esetén az illető aktív anyagra jellemző érték. A definícióhoz alkalmazkodó mértékegysége **fok $\text{g}^{-1} \text{cm}^3 \text{dm}^{-1}$** ($^{\circ} \text{g}^{-1} \text{cm}^3 \text{dm}^{-1}$) lenne, történetileg azonban úgy alakult, hogy csupán a fokot ($^{\circ}$) használják. A gyakorlatban rendszerint a Na D-vonalára ($\lambda = 589 \text{ nm}$) vonatkoztatva adják meg, $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten. Így a forgatóképesség:

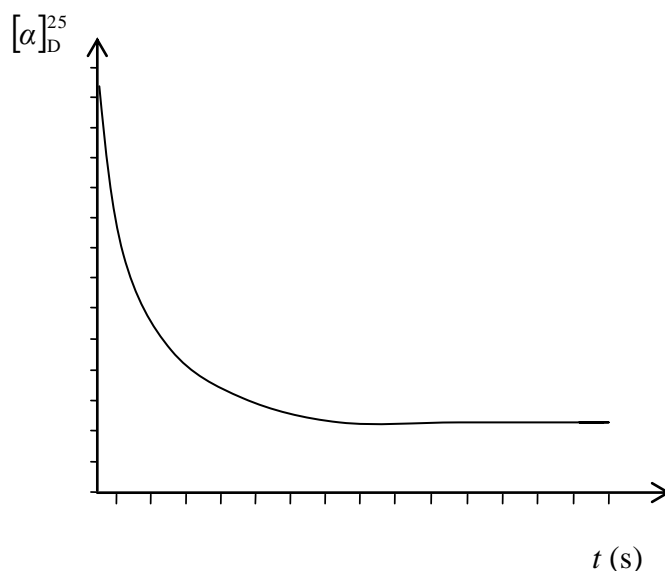
$$\alpha = [\alpha]_{\text{D}}^{25} \cdot c \cdot l \quad (109-2)$$

Optikailag aktív anyag pontosan ismert koncentrációjú oldatainak mért forgatóképességét ábrázolva a koncentráció függvényében egyenest kell kapnunk (109-1. ábra), melynek meredekségéből, az optikai úthossz figyelembe vételével megkapjuk a fajlagos forgatóképesség értékét, ennek alapján azonosíthatjuk a kiadott vegyületet. A fajlagos forgatóképesség ismeretében, ismeretlen koncentrációjú oldat forgatóképességének mérésével a koncentráció is meghatározható.



109-1. ábra: Cukoroldatok forgatóképessége a koncentráció függvényében

Egy oldat optikai forgatóképessége kémiai reakció során megváltozhat, amit a gyakorlat során a glükóz mutarotációján tanulmányozunk. A kristályos kereskedelmi D-glükóz α -D-glükózt tartalmaz, melynek fajlagos forgatóképessége közvetlenül a feloldás után $[\alpha]_D^{25} = +112 \text{ }^\circ \text{ g}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-1}$. Vizes oldatban, állás közben a glükóz fajlagos forgatóképessége megváltozik, mert a glükóz α - és β -D-glükóz egyensúlyi keverékévé alakul át. Ez a forgatóképesség változással járó folyamat a *mutarotáció*. Az egyensúly szobahőmérsékleten, tiszta vizes oldatban kb. 24 óra alatt áll be teljesen, savak és bázisok, valamint a glükomutarotáz enzim azonban jelentősen gyorsítják. Az egyensúlyi keverék 37 % α - és 63 % β -D-glükózt tartalmaz, ekkor $[\alpha]_D^{25} = +52,7 \text{ }^\circ \text{ g}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-1}$. Az oldat forgatóképességének időbeli változását a 109-2. ábra mutatja:

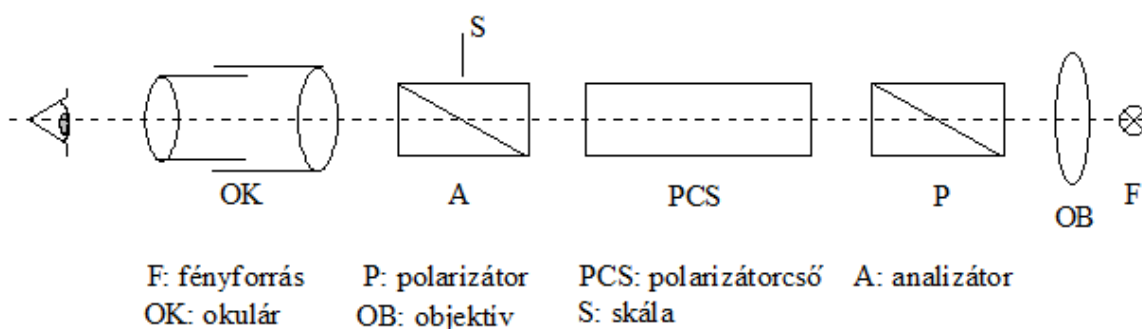


109-2. ábra: A glükóz-oldat fajlagos forgatóképességének változása az idő függvényében

A gyakorlat során a glükóz mutarotációját lúgos oldatban tanulmányozzuk. Az optikai forgatóképességet polariméterrel mérjük (109-3. ábra). A polariméter lényegében három fő részből áll: a síkban polarizált fényt előállító *polarizátorból*, az aktív oldatot befogadó, végein planparallel üveglemezekkel lezárt, ismert hosszúságú csőből, az un. *polarizátorcsőből*, és az *analizátorból*, amely a polarizációsík helyzetének megállapítására való. Polarizátorként és analizátorként általában Nicol-féle prizmat használnak.

A nikolok tulajdonságainak megfelelően, a polarizátoron áthaladt fény az analizátoron csak akkor képes gyengítetlenül áthaladni, ha a két nikol főmetszete egymással párhuzamos. Ha viszont az analizátor főmetszete merőleges a polarizátoréra (amit a hossztengely körüli elforgatással érhetünk el), akkor az analizátor teljesen elnyeli a polarizátor által átbocsátott fényt, a polarizátor mögött levő távcsőben így teljes sötétség lesz. Az analizátor közbenső állásában a polarizátorból kilépő fénynek csak egy részét engedi át. Az analizátorral tehát megállapíthatjuk a síkban polarizált fény polarizációs síkjának helyzetét, s ezt a nikol ama

helyzetével jellemezhetjük, amelyben a fényt teljesen kioltja. Ha ebbe a helyzetbe hozzuk az analizátort, majd a polarizátor és analizátor közé a polarizátorcsőbe optikailag aktív folyadékot helyezünk, akkor az elforgatja a polarizáció síkját, ami abban mutatkozik meg, hogy az analizátor előbbi helyzetében már nem oltja ki teljesen a fényt. Ahhoz, hogy a kioltás ismét bekövetkezzék, az analizátort el kell forgatni. A látótér újbóli teljes elsötétedéséhez szükséges elforgatás (α) szöge a polarizáció síkjának a folyadék okozta elfordítása, amelynek nagysága az analizátorral összekapcsolt skála tárcsáján leolvasható.



109-3. ábra: A polariméter főbb egységei

Azt azonban, hogy a távcső látóterében mikor van „teljes sötétség”, nem lehet teljes pontossággal eldönteni, ezért a készülékeket úgy készítik, hogy a kioltás helyett azt a helyzetet keressük, amikor a távcső látóterének két, egymástól élesen elhatárolt része egyenlő megvilágításúvá válik. Ha az analizátort főtengelye körül forgatjuk, akkor egy teljes elforgatás során négy állásnál lesz a látótér egyenletes megvilágítású, melynek intenzitása az első állásban sokkal nagyobb (egészen világos), a másodikban sokkal kisebb (egészen sötét), mint a harmadikban és a negyedikben (félárnyék, szürke szín). Az analizátort mindig a félárnyékre állítjuk be, mert a szemünk kis abszolút fényintenzitás mellett a legérzékenyebb a megvilágítási különbségek észlelésére, a beállítás így történhet a legpontosabban.

A polariméterrel való mérés egyszerűen úgy történik, hogy először tiszta vizet töltünk a polarizátorcsőbe, s az analizátort úgy állítjuk be, hogy a látótér egyenletes megvilágítású legyen, azaz a két rész határvonala tűnjön el, s az analizátor helyzetét a skálán leolvassuk. Ez lesz a mérés nullapontja. Ezután a polarizátorcsőbe a vizsgálandó oldatot töltjük, s az előbbihez hasonlóan ismét beállítjuk az egyenlő megvilágítást, a skáláról ismét leolvassuk az analizátor helyzetét. A két leolvasás különbsége adja meg az elforgatás szögét.

Ha az aktív oldat közbeiktatásakor az óramutató járásával egyező irányban kellett elforgatni az analizátort, akkor jobbra forgató, ellenkező esetben balra forgató a vizsgált anyag (a forgatóképesség a jobbra forgatók esetén pozitív, míg a másik esetben negatív előjelű).

Kísérleti útmutató

I. Otthon előre elvégzendő feladat:

- I/1. Számítsa ki, hogy a **II. Mérési feladat**ban milyen tömegű cukrot kell bemérnie 250,00 cm³, 25,0 vegyes%-os oldat elkészítéséhez. Számítsa ki, milyen térfogatokat kell 100,00 cm³-es mérőlombikokba bemérnünk és jelig töltenünk, hogy a 109-1. táblázatban jelölt 2,50; 6,25; 12,50 és 18,75 vegyes%-os cukoroldatokat kapjunk. Az eredményeket írja be a 109-1. táblázatba.
- I/2. Számítsa ki, hogy a **III. Mérési feladat**ban milyen tömegű glükózt kell bemérnie 50,00 cm³ 8,00 vegyes%-os oldat elkészítéséhez. Az eredményt írja be a 109-2. táblázatba.

Szükséges anyagok, eszközök:

- ✓ ismeretlen cukor
- ✓ glükóz
- ✓ desztillált víz (spriccflaskában)
- ✓ 0,1 mol/dm³ NaOH-oldat
- ✓ 250, 100, 50 cm³-es mérőlombikok
- ✓ hasas, osztott pipetták
- ✓ 100 cm³-es főzőpohár
- ✓ polariméter, polarimétercsővel
- ✓ stopper (technikustól kérhető)

II. Mérési feladat: Ismeretlen cukor azonosítása fajlagos forgatóképesség meghatározásával

Figyelem! A gyakorlat során ügyeljen arra, hogy a cukoroldattal érintkező eszközöket alaposan mossa el, a polarimétercsőben ne hagyjon cukoroldatot! Az asztalt, mosogatót törölje le, ne hagyja ragacsosan!

- II/1. Kapcsolja be a polariméter lámpáját, hogy bemelegedhessen (melegedési idő: 10-15 perc).
- II/2. Készítsen a kiadott ismeretlen szilárd cukorból mérőlombikban 250,00 cm³ 25,0 vegyes%-os oldatot.

- II/3. Mérje ki pipettával egy-egy 100,00 cm³-es mérőlombikba az otthoni feladatban kiszámolt térfogatokat az előbb elkészített 25,0 vegyes%-os cukoroldatból és töltsé jelig a lombikokat. A 250,00 cm³-es mérőlombikot a maradék oldattal adja át a technikusnak, ebből ő hígítja az ismeretlen koncentrációjú oldatot.
- II/4. Töltsé meg a polarimétercsövet buborékmentesen desztillált vízzel a következő módon: csavarja le a polariméter végén lévő zárókupakot és vegye ki belőle az átlátszó kerek fedőlapot. Öblítse ki többször, nagyon alaposan desztillált vízzel a polarimétercsövet. Töltsé meg teljesen, buborékmentesen desztillált vízzel a polarimétercsövet úgy, hogy annak függőleges állása mellett a folyadék a nyitott csővégben túlcsoorduljon, majd oldalról csúsztassa a tetejére az átlátszó kerek fedőlapot. Ügyeljen arra, hogy ne szoruljon alá levegőbuborék. Végül csavarja vissza a polarimétercső végére a zárókupakot, törölje meg a külsejét és helyezze be a polariméterbe.
- II/5. A szoba elsötétítése után az analizátort szabad kézzel lassan forgassa körbe, hogy észlelje a látótér megvilágításának változásait. Figyelje meg, hogyan változik közben a skála. Tapasztalatairól készítsen jegyzőkönyvében feljegyzést. Tanulja meg, hogyan kell leolvasni a skálát, különös tekintettel a nóniuszra. (a polariméterben a fok törtrészét tizedestörtekben, és nem percekben szokás megadni). Ha szükséges, a polariméter kezelésének elsajátításához kérjen gyakorlatvezetői, technikusai segítséget.
- II/6. Mérje meg a desztillált víz forgatóképességét (α_{viz}). A kapott értéket jegyezze fel a 109-1. táblázatba.
- II/7. A polarizátorcsőből öntse ki a vizet, öblítse át kétszer a mérendő 1. cukoroldattal, majd buborékmentesen töltsé meg vele, helyezze a polariméterbe és ismét állítsa be a látótér egyenletes megvilágítását, olvassa le α értékét. A kapott α értéket jegyezze fel a 109-1. táblázatba.
- II/8. Végezze el ugyanezt az összes elkészített cukoroldattal, és az ismeretlen koncentrációjával is. A mérést a leghígabb oldattal kezdje. Az α értékeket a 109-1. táblázatba rögzítse.
- II/9. A mérés befejeztével öntse ki a polarimétercsőből a cukoroldatot. Öblítse ki alaposan, többször desztillált vízzel a polarimétercsövet.

III. Mérési feladat: Glükóz mutarotációjának kinetikája

- III/1. Töltsé meg a polarimétercsövet buborékmentesen desztillált vízzel az előzőekben ismertetett módon. Törölje meg a külsejét és helyezze be a polariméterbe.
- III/2. Mérje meg ismét a desztillált víz forgatóképességét (α_{viz}). A kapott értéket jegyezze fel a 109-2. táblázatba. Készítse elő a stoppert.
- III/3. Desztillált vízzel, mérőlombikban készítsen 50,00 cm³ 8,00 vegyes%-os glükózoldatot. Közvetlenül feloldódás, keveredés után töltsé a polarizátorcsőbe és mérje meg az optikai forgatás szögét.
- III/4. Leolvasás után a csőből töltsé át az oldatot egy tiszta, száraz főzőpohárba és pipettázzon hozzá 0,25 cm³ 0,10 M NaOH-oldatot. Kezdje el az időmérést stopperrel.

Gyors keverés után ismét töltsse át az oldatot a polarizátorcsőbe és a lúg hozzáadásától számítva 2, 4, 6, 8, 12, 16, 20, 25 és 30 perc elteltével olvassa le az optikai forgatás szögét. A mért α értékeket írja fel a 109-2. táblázatba.

III/5. A mérés befejeztével öntse ki a polarimétercsőből a cukoroldatot. Öblítse ki alaposan, többször desztillált vízzel a polarimétercsövet és hagyja száradni.

IV. A mérési eredmények feldolgoása:

IV/1. A 109-1. táblázatban számolja ki az $(\alpha - \alpha_{\text{viz}})$ értékeket és a g/cm^3 -ben kifejezett koncentrációkat.

IV/1. Ábrázolja mm-papíron az $(\alpha - \alpha_{\text{viz}})$ értékeket a g/cm^3 -ben kifejezett koncentráció függvényében.

IV/1. Határozza meg az egyenes meredekségét, s abból az adott cukor fajlagos forgatóképességét ($l = 2 \text{ dm}$).

IV/1. A 109-3. táblázat adatainak segítségével a meghatározott fajlagos forgatóképesség alapján állapítsa meg, milyen cukorral végezte a méréseit.

IV/1. Olvassa le az ábráról a kiadott ismeretlen cukoroldat koncentrációját.

IV/1. A 109-2. táblázatban számítsa ki a különböző időpontokhoz tartozó $(\alpha - \alpha_{\text{viz}})$, ill. $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ értékeket ($l = 2 \text{ dm}$).

IV/1. Ábrázolja az $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ fajlagos forgatóképesség értékeket az idő függvényében. Határozza meg a 0. perchez, ill. az egyensúlyhoz tartozó $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ értéket a görbe alapján. Hasonlítsa össze a kapott értékeket a 109-3. táblázatban található irodalmi értékekkel.

V. Diskusszió:

A *mérési tapasztalatok alapján szövegesen* értékelje a kapott eredményeket a következő szempontok szerint:

- Hogyan változott az optikai forgatás szöge az oldat koncentrációjával? Mennyire illeszkedtek a pontok a görbére?
- Milyen pontosan tudta meghatározni a $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ értékét? Lehetett-e ennek alapján egyértelműen azonosítani a vegyületet?
- Próbálja megítélni, milyen pontosan tudta meghatározni az oldat koncentrációját. Mi lehetett a legfőbb hibaforrás?
- Hogyan változott a glükóz fajlagos forgatóképessége az idő függvényében? Beállt-e az egyensúly a mérés időtartama alatt? Hogyan állapította ezt meg?
- Miért volt célszerű előbb rövidebb, később hosszabb időtartamok elteltével mérni?

- Mennyire egyezik a méréssel meghatározott $[\alpha]_D^{25}$ kezdeti ill. egyensúlyi értéke az irodalmival? Ha van eltérés, mi lehet az oka?
- Miért nem vettük figyelembe a NaOH hozzáadásakor bekövetkező változást a glükóz koncentrációjában?

Függelék

109-1. táblázat: Cukor fajlagos forgatóképességének meghatározása

250,00 cm ³ 25,0 vegyes%-os oldat készítéséhez:.....g cukor						
$\alpha_{\text{víz}} =$						
oldat sorszáma	vegyes%	V _{25,0} vegyes% oldat 100 cm ³ -re hígítva (cm ³)	α	$\alpha - \alpha_{\text{víz}}$	koncentráció (g/cm ³)	meredekség =
1.	2,50					$[\alpha]_D^{25} =$
2.	6,25					
3.	12,5					
4.	18,75					
ismeretlen		—				

109-2. táblázat: Glükóz mutarotációjának vizsgálata

50,00 cm ³ 8,0 vegyes%-os oldat készítéséhez:.....g glükóz				
$\alpha_{\text{víz}} =$				
sorszám	t (perc)	α	$\alpha - \alpha_{\text{víz}}$	$[\alpha]_D^{25}$
1.	NaOH hozzáadása előtt			
2.	2,0			
3.	4,0			
4.	6,0			
5.	8,0			
6.	12,0			
7.	16,0			
8.	20,0			
9.	25,0			
10.	30,0			

109-3. táblázat: Optikailag aktív vegyületek fajlagos forgatóképesség értékei

Vegyület	$[\alpha]_D^{25}$ ($^{\circ} \text{g}^{-1} \text{cm}^3 \text{dm}^{-1}$)
α -D-glükóz	+112,0
D-glükóz (α és β egyensúlyi elegye)	+52,7
β -D-fruktóz (furanóz és piranóz egyensúlyi elegye)	-93,0
Szacharóz	+66,5
Invertcukor (D-glükóz és D-fruktóz 1:1 elegye)	-20,2
Maltóz (α és β egyensúlyi elegye)	+136,0
D-mannóz (α és β egyensúlyi elegye)	+14,2
D-galaktóz (α és β egyensúlyi elegye)	+80,5
Tejcukor (laktóz)	+52,4
Seignette só	+29,7

Ellenőrző kérdések

Elméleti kérdések:

1. Miért forgatják el egyes anyagok a poláros fény rezgések síkját és milyen anyagok ezek? Mi jellemzi őket és milyen arányosságok írhatók fel?
2. Mi a fajlagos forgatóképesség, és mi a mértékegysége, hogyan kell meghatározni?
3. A polariméter részei és funkcióik, a polariméter működése.
4. Mit értünk a glükóz mutarotációján? Egyensúlyi vizes oldatban szobahőmérsékleten a glükóznak milyen izomerjei és milyen arányban találhatók? Mit tud a mutarotáció sebességéről és az azt befolyásoló tényezőkről?

Számítási feladatok:

1. Milyen lesz annak az oldatnak az összetétele vegyes%-ban, tömeg%-ban valamint mol/dm³-ben megadva, melynek 50,0 cm³-e 4,86 g glükózt tartalmaz? A glükóz moláris tömege 180 g/mol, az oldat sűrűsége 1,042 g cm⁻³.
2. Melyik cukor 25,0 vegyes%-os oldatának lesz a 2,00 dm-es polarimétercsőben mért forgatóképessége 33,25°? (Néhány cukor $[\alpha]_D^{25}$ értéke: α -D-glükóz: +112; β -D-fruktóz: -93; szacharóz: +66,5; laktóz: +52,4 ° g⁻¹ cm³ dm⁻¹)
3. Milyen koncentrációjú az a laktózzoldat (vegyes%-ban), amelynek 2,00 dm hosszú polarizátorcsőben mért forgatóképessége 10,67°? A laktóz fajlagos forgatóképessége $[\alpha]_D^{25} = +52,4$ ° g⁻¹ cm³ dm⁻¹.
4. Cukorbeteg vizeletében a szőlőcukor koncentrációját polarimetriásan ellenőrzik. Milyen hosszúságú polarimétercsövet kell használni, hogy a mért forgatásszög számértékben éppen a koncentrációt adja g/(100 cm³) egységben? A szőlőcukor fajlagos forgatóképessége: $[\alpha]_D^{25} = +52,607$ ° g⁻¹ cm³ dm⁻¹.
5. Egy szacharózzoldat fajlagos forgatóképességének a meghatározásához egy 250,00 cm³-es lombikba 18,5 g cukrot mérünk be, majd a lombikot jellegesen megtöltjük desztillált vízzel. Ekkor 25 °C-on a Na D-vonalán, 10,00 cm-es küvetében mérve az oldat forgatóképessége 4,921°. Számoljuk ki a szacharóz fajlagos forgatóképességét!

110. Elsőfajú elektródok tanulmányozása (Daniell-elem vizsgálata)

Feladat: Daniell-elem elektromotoros erejének mérése azonos, valamint eltérő Zn-, ill. CuSO_4 -koncentrációk esetén. A Nernst-egyenlet érvényességének tanulmányozása elsőfajú elektróddal való mérések révén. CuSO_4 -oldat koncentrációjának meghatározása.

Elméleti alapok

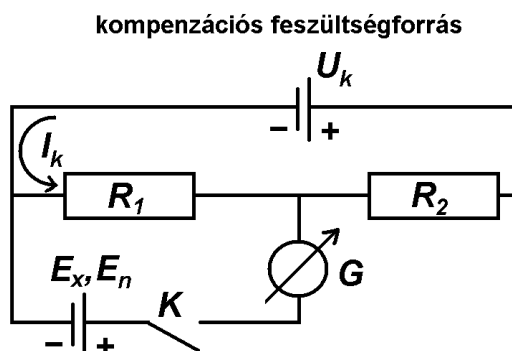
A galvánelemek (hétköznapi nevükön elemek, akkumulátorok) mindennapjaink részei, hiszen ezek működtetik a mobiltelefonokat, elemlámpákat, elektronikus órákat, hordozható magnókat stb. Az elnevezés Luigi Galvanira utal, aki 1790-ben figyelte meg, hogy a rézkampóra akasztott békacombok acélkéssel való érintésre összerándulnak. Valamiféle bioelektromossággal magyarázta észlelését, de nem jött rá arra, hogy csak különböző anyagi minőségű fémek alkalmazásával lép fel a jelenség. Két évvel később honfitársa, Alessandro Volta (tisztelőre nevezik a feszültség egységét voltnak) nemcsak megadta a kísérlet helytálló magyarázatát, de megalkotta az első kémiai áramforrást is.

Békacomb híján nagyobb nedvtartalmú zöldség vagy gyümölcs (pl. burgonya, alma, citrom, narancs) is használható galvánelem készítésére. A lédús élelmiszerbe cink és rézdrótot szúrva kb. 1 V elektromos feszültséget szolgáltató elemet kapunk, mellyel akár egy egyszerű elektronikus óra is működtethető.

A gyümölcs egy-egy réz- ill. cink-szulfáttal töltött főzőpohárral is helyettesíthető, amennyiben a poharak között valamilyen kapcsolatot teremtünk az ionok vándorlásának biztosítására. Alkalmazhatunk diafragmát, de lehet az ún. áramkulcs akár egy elektrolitba mártott fonal, szűrőpapír vagy ún. sóhíd is. A sóhídhoz telített KCl- (vagy KNO_3 -)oldattal 2-3 %-os agar-agar-kocsonyát készítünk, ezt U-alakú üvegcsőbe (ún. hébércsőbe) szívjuk fel, és ott megdermedni hagyjuk.

Az így elkészített ún. Daniell-elemben (110-1. ábra) a negatívabb potenciálú Zn felületén kationok képződnek, melyek a fémmel érintkezésbe levő elektrolitba távoznak. Ennek következtében az oldat pozitív, a fém pedig a kationok által hátrahagyott elektronok révén negatív töltést kap, azaz közöttük potenciálkülönbség alakul ki. Ez az elektród lesz a galvánelem negatív pólusa, a másik elektród pedig a pozitív pólus. A pólusoknak vezetővel történő összekötése azt eredményezi, hogy a cink felületéről elektronok áramlanak át a réz felületére. Az elektronok révén az oldatban levő rézionok semlegesítődnek (réz válik le a rézlemezre). A töltésáramlás folyamatos: a negatív pólusú elektród termeli az elektronokat, ott oxidáció történik (anód), a másik fémlemezen az elektronok hasznosítása játszódik le, azaz ott redukció történik (katód).

időtartamokra zárjuk, amíg ellenőrizzük az árammentes állapotot, így elkerülhető az elektródok polarizációja.)



110-2. ábra: A kompenzációs e.m.e. mérés elve

Az R_1 ellenállást úgy állítjuk be, hogy a galvanométer árammentes állapotot jelezen. (Ha R_1 -et csökkentjük, akkor R_2 -t növelni kell, hogy összegük állandó maradjon). Ekkor az I_k kompenzációs áram által az R_1 ellenálláson létrehozott feszültség egyenlő lesz a mérendő elektromotoros erővel:

$$E_x = I_k \cdot R_x \quad (110-2)$$

A kompenzációs módszer mellett a másik lehetőség az árammentes állapothoz közeli mérés megteremtéséhez az, ha a mérőberendezés bemenő ellenállása sokkal nagyobb a galvanelema összes impedanciájánál. Jól használhatók az e.m.e. mérésére a megfelelően nagy belső ellenállású *csővoltmérők*, vagy a manapság már elterjedt berendezések, amelyek *potenciométer* vagy *pH-mérő* néven kerülnek forgalomba.

Mérés előtt a potenciométereket hitelesíteni kell. A hitelesítést az ún. *Weston-féle normálemmel* végezzük. A normálem pontosan ismert, adott hőmérsékleten állandó e.m.e.-jű galvanelem. A Weston-féle normálem két másodfajú elektródból áll: az egyik 12-13 %-os kadmiumamalgám, a másik higany; az elektrolit pedig $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$ telített oldata.

A mért értéket összehasonlíthatjuk a normálemnek az adott hőmérsékletre vonatkozó, állandó és pontosan ismert az e.m.e.-jével, és az esetleges különbséggel (K_f) korrigálhatjuk mérési adatainkat.

A gyakorlat egyik része arra irányul, hogy hogyan változik az alábbi összetételű Daniell-elem e.m.e.-je, ha változik akár a Zn^{2+} -, akár a Cu^{2+} -ion koncentrációja:



A gyakorlat második részében részletesebben kell tanulmányoznia a Cu/Cu^{2+} félcella elektródpotenciáljának változását különböző Cu^{2+} -ion koncentrációk mellett. Ehhez a vizsgált félcellát és egy ún. vonatkoztatási elektróddal kell összekapcsolnia galvanelemmé. A

vonatkoztatási elektródként alkalmazott ezüstklorid-elektrodában ezüst-kloriddal bevont ezüst érintkezik AgCl-dal telített KCl-oldattal. Ahogyan az a másodfajú elektródokra jellemző, a potenciált meghatározó elsődleges ion (Ag^+ -ion), koncentrációját az AgCl oldhatósági szorzatán keresztül a KCl-oldat koncentrációja határozza meg. A gyakorlaton használt telített AgCl-elektrod elektród-potenciálja adott hőmérsékleten állandó: $\varepsilon = 0,2894 \text{ V}$ ($T = 25 \text{ °C}$ -on), azaz amennyiben a CuSO_4 -oldat koncentrációjának változtatása hatást gyakorol a galvánelem e.m.e.-re, az csak a Cu/Cu^{2+} elsőfajú elektródra jellemző elektródpotenciál megváltozásából adódik.

Kísérleti útmutató

I. Otthon előre elvégzendő feladat

- I/1. Ismételje át előző tanulmányaiból a Nernst-egyenletet! Számítsa ki az egyenlet által meghatározott egyenes meredekségét $T = 25\text{ °C}$ -on, ha a töltés $z = 2$!
- I/2. Rajzolja le a kompenzációs e.m.e-mérés kapcsolási rajzát!
- I/3. A gyakorlat során 5 db $0,100\text{-}0,001\text{ mol/dm}^3$ tartományba eső CuSO_4 -oldatot kell használnia. Írja le, hogy a $0,1\text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú törzsoldatból hogyan kell $100,0\text{ cm}^3$ $0,01\text{ mol/dm}^3$ koncentrációjút készítenie! Ebből hány cm^3 -t kell hígítania ahhoz, hogy koncentrációja tizedére csökkenjen és az oldat térfogata $50,00\text{ cm}^3$ legyen? Hány cm^3 -t kell hígítani ahhoz, hogy c' legyen az oldat koncentrációja legyen, és a $\lg c'$ kb. $-2,5$ feltétel is teljesüljön? Hány cm^3 törzsoldatot kell felhígítani $50,00\text{ cm}^3$ -re, hogy olyan oldatot kapjunk, amely koncentrációjának logaritmus $\lg c''$ kb. $-1,5$? (Ha a számított térfogat nem egész szám, akkor kerekítse azt, és ezzel az értékkel számolja ki a koncentrációt, majd abból $\lg c$ -t.) Mind a koncentrációkat, mind azok logaritmusait írja be a 110-3. táblázatba!

Szükséges anyagok, eszközök:

- ✓ 2 db 25 cm^3 -es főzőpohár
- ✓ 1 db Cu elektród
- ✓ 1 db Zn elektród
- ✓ 1 db telített AgCl-elektrod
- ✓ csiszolópapír (külön-külön a réz-, illetve cinkelektrodhoz)
- ✓ 1 db pamut szál (vagy sóhíd, melynek készítéséhez ld. a 113. gyakorlatot)
- ✓ 4 db 50 cm^3 -es mérőlombik
- ✓ 1 db 100 cm^3 -es mérőlombik
- ✓ 1db 5 cm^3 -es pipetta
- ✓ 1db 20 cm^3 -es osztott pipetta
- ✓ 1 db szemcseppentő (jelre állításra)
- ✓ 1 db Weston-elem, (referencia feszültségforrás)
- ✓ 1 db OP 211/1 pH-mérő, mV-mérő üzemmódban, vagy más voltmérő, legalább $10^{10}\ \Omega$ bemenő ellenállással
- ✓ elektromos mérővezetékek
- ✓ $0,1\text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú CuSO_4 -oldat
- ✓ $0,1\text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú ZnSO_4 -oldat
- ✓ $0,1\text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú MgSO_4 -oldat
- ✓ KNO_3 -oldat

II. Mérési feladat: Galvánselejt elektromotoros erejének a meghatározása

- II/1. A gyakorlaton használt potenciométert csatlakoztassa a 220 V-os váltóáramú (220V ~) hálózati aljzatba. Kapcsolja be a műszert a kapcsológomb benyomásával. *A készülék bemelegedési ideje a használati utasításban szerepel.*
- II/2. Az elektródok felületét alaposan csiszolja meg csiszolópapírral. Figyeljen arra, hogy a Cu-elektrod megcsiszolására csak a rézelektrodhoz tartozó üvegből kivett csiszolópapírt alkalmazza, és használat után ugyanabba az üvegbe tegye vissza! Értelmszerűen ugyanez áll a Zn-elektrodra is.
- II/3. Az „Otthon előre elvégzendő feladat” alapján készítse el a hígított Cu-tartalmú oldatokat (a hígításhoz 0,1 mol/dm³ koncentrációjú MgSO₄-oldatot használjon, hogy ne változzon az ionerősség)! ZnSO₄-oldatból is készítse 50,00 cm³ 0,00100 mol/dm³ koncentrációjú oldatot!
- II/4. Itassa át KNO₃-oldattal a kiadott fonalat (vagy készítse KNO₃-tartalmú sóhidat)!
- II/5. Állítsa össze a Daniell-elemt! A plexi állványban lévő üvegedényeket töltsse fel a 0,1 mol/dm³ koncentrációjú cink-, ill. réz-szulfát-oldattal, és a fémlemezeket helyezze bele a megfelelő elektrolitba. A fonál egyik végét az egyik, míg a másik végét a szomszédos oldatba merítse bele!



- II/6. A készülék bemelegedése után hitelesítse a potenciométert. Csatlakoztassa a kettős vezeték a potenciométer hátoldalán lévő „ELECTRODES” feliratú bemenetek közül a „G” jelűhöz. A kettős vezeték banándugókkal lezárt végét csatlakoztassa a Weston-féle normálemhez. A leolvasott értéket hasonlítsa össze a Weston-féle normálemmel feltüntetett értékkel, és az esetleges eltérést jegyezze fel a 110-1. táblázatba. Ha az eltérés 0-tól különbözik, a mért elektromotoros erőket minden esetben módosítani kell a korrekciós faktoral (K_f).
- II/7. Hitelesítés után a kettős vezeték banándugókkal lezárt végét csatlakoztassa a Daniell-elem réz, ill. cinkelektrodjához, és állapítsa meg az elem e.m.e.-jét! Az adatot írja be az 110-2. táblázatba, majd szüntesse meg a műszer és a Zn-elektrod kapcsolatát! Az elektródot desztillált vízzel mossa le, és itassa fel róla a nedvességet!
- II/8. Cserélje le a ZnSO₄-oldatot a hígabb c = 0,001 mol/dm³ koncentrációjú oldatra (az üvegedényt megelőzően öblítse át desztillált vízzel, majd a c = 0,001 mol/dm³ koncentrációjú oldat kis részletével)! A kettős vezeték banándugókkal lezárt végét ismét csatlakoztassa a megváltoztatott összetételű Daniell-elem réz, ill. cinkelektrodjához, és mérje meg az elem e.m.e.-jét! Az adatot írja be a 110-2. táblázatba!
- II/9. Hasonló módon mérje meg az alábbi összetételű Daniell-elem e.m.e.-jét is, és az eredményt tüntesse fel a 110-2. táblázatban!



- II/10. A Zn/Zn^{2+} elektródot cserélje le az AgCl -elektródra, és sóhid segítségével kapcsolja össze a két cellát (az AgCl -elektródot a potenciométer „R” jelzésű dugaszához kell csatlakoztatni)! Mérje meg az e.m.e.-t, és az eredményt írja be a 110-3. táblázatba!
- II/11. A növekvő koncentrációk felé haladva mérje meg a 110-3. táblázatból hiányzó e.m.e.-ket (egy-egy mérést követően a fémén levő folyadékot papírtörlővel itassa fel)!
- II/12. A legtöményebb oldat után öblítse le az elektródot előbb vízzel majd az ismeretlenként kapott oldattal! Az elektródfémet merítse az ismeretlen oldatába, és mérje meg az e.m.e.-t!

III. A mérési adatok feldolgozása:

- III/1. Számítsa ki, mennyivel változott a Daniell-elem e.m.e.-je, ha a Cu^{2+} , ill. ha a Zn^{2+} koncentrációját változtattuk. Az eredményeket a 110-2. táblázat ΔE oszlopába írja be!
- III/2. Korrigálja 110-3. táblázat e.m.e. értékeit az 110-1. táblázatban kiszámított korrekciós taggal!
- III/3. Ábrázolja a 110-3. táblázat korrigált értékeit a koncentrációk logaritmusának függvényében! Illesszen a pontokhoz egyenest!
- III/4. Az egyenes alapján határozza meg az ismeretlen oldat koncentrációját!
- III/5. Számolja ki az egyenes meredekségét, és vesse össze azt a Nernst-egyenletből kiszámítható értékkel (az *otthon előre elvégzett számolás* végeredményével)!
- III/6. Határozza meg az egyenes tengelymetszetét, majd abból az AgCl -elektród elektródpotenciáljának ismeretében a vizsgált elektród potenciálját!

IV. Diszkusszió:

A mérési tapasztalatok és az eredmények alapján szövegesen értékelje a kapott eredményeket a következő szempontok segítségével:

- Állapítsa meg, hogy milyen módon változik a Daniell-elem e.m.e.-je, ha a Cu^{2+} vagy Zn^{2+} koncentrációját változtatja? Hogyan magyarázható a tapasztalata?
- A Cu(II) -oldat koncentrációjának növekedésével hogyan változott a mért e.m.e.? Magyarázza meg a tapasztalatát!
- Kapott eredményei alapján érvényesnek találta-e a Nernst-egyenletet? Ha igen, mi támasztja ezt alá? Ha nem, akkor mivel magyarázható az eltérés?
- A kapott elektródpotenciál érték mennyire közelíti meg az irodalmi értéket? Mi okozhat eltérést?

Függelék

110-1. táblázat: A korrekciós faktor meghatározása

Weston-elem leolvasott elektromotoros ereje $E_{\text{leolvasott}}$ (mV)	Weston-elemen feltüntetett várt elektromotoros erő $E_{\text{várt}}$ (mV)	Korrekciós faktor K_f (mV) = $E_{\text{várt}} - E_{\text{leolvasott}}$

110-2. táblázat: Daniell-elem elektromotoros ereje

Sorszám	Elektrolitok koncentrációi		e.m.e. (mV)	ΔE (mV)
	$[\text{Cu}^{2+}]$ (mol dm ⁻³)	$[\text{Zn}^{2+}]$ (mol dm ⁻³)		
1.	0,100	0,100		
2.	0,100	0,001		
3.	0,001	0,100		

110-3. táblázat: Nernst-egyenlet érvényességének vizsgálata

Az oldat sorszám	c (mol dm ⁻³)	$\lg c$	$E_{\text{leolvasott}}$ (mV)	e.m.e. = $E_{\text{leolvasott}} + K_f$ (mV)
1.				
2.				
3.				
4.				
5.				
ismeretlen				

Ellenőrző kérdések

Elméleti kérdések:

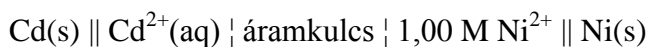
1. Rajzoljon fel egy Daniell-elemet! Általánosan is fogalmazza meg, hogy milyen részei vannak egy galvánelemnek!
2. Az elsőfajú elektródok jellemzése, az elektródpotenciál fogalma
3. A másodfajú elektród fogalma, és a gyakorlaton használt képviselőjének bemutatása.
4. Az elektromotoros erő kísérleti meghatározása.
5. A Nernst-egyenlet és annak grafikus megjelenítése. Milyen paraméterek határozhatók meg a grafikon alapján?

Számítási feladatok:

1. Számolja ki következő galvánelem elektromotoros erejét 25 °C-ra, ha a standard körülmények között mért e.m.e. = +1,10 V:

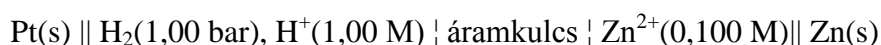


2. A következő galvánelem 25 °C-on mért elektromotoros ereje +0,24 V, míg a standard körülmények között mért érték ennél 0,07 V-tal kevesebb:



Számolja ki a Cd^{2+} koncentrációját!

3. Mekkora a Zn-elektrod 25 °C-ra vonatkozó elektródpotenciálja az alábbi galvánelemben? A számításnál használja fel, hogy a galvánelem standard körülmények között mért elektromotoros ereje -0,76 V:



111. Refraktometria és viszkozimetria (Cukoroldat törésmutatójának és viszkozitásának meghatározása)

***Feladat:** Különböző koncentrációjú cukoroldatok törésmutatójának mérése, és a két paraméter összefüggésének tanulmányozása. Ismeretlen töménységű cukoroldat koncentrációjának meghatározása törésmutatója alapján.
Víz és cukoroldatok viszkozitásának mérése.*

Elméleti alapok

Az oldott anyagok mennyiségének növelésével az oldat bizonyos paraméterei arányosan változnak. Pl. színes oldott anyagok esetén szemmel is jól követhető, hogy minél nagyobb a koncentrációja az oldatoknak, annál intenzívebb a színük, mert a látható fényt egyre nagyobb mértékben nyelik el.

A fény nemcsak elnyelődhet, de vissza is verődhet a folyadékról. A teljes visszaverődés határszögének műszeres mérésével (refraktometria) állapítják meg az oldatok törésmutatóját. A törésmutató alapján mind minőségi (pl. növényi zsírok azonosítása) mind mennyiségi (pl. cukor- és alkoholtartalom mérése, fagyálló ill. akkumulátorsav ellenőrzése, vérszérum és más testnedvek fehérjetartalma) elemzés lehetséges.

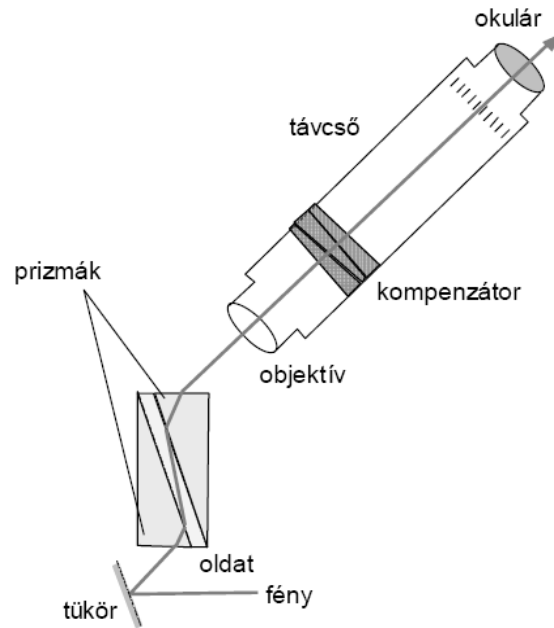
Az oldatok folyási tulajdonságai is megváltoznak, amennyiben növeljük az oldott anyag mennyiségét. A folyás és áramlás törvényszerűségeivel foglalkozó tudományágat reológiának hívják. Reológiai szempontból az anyagokat többféleképpen csoportosíthatjuk, de a gyakorlat keretein belül csak az ideálisan viszkózus (un. newtoni) folyadékokkal foglalkozunk.

Törésmutató mérése:

Az átlátszó anyagok optikai törésmutatója refraktométerrel közvetlen módon meghatározható. Az abszolút törésmutató (n) a fény terjedési sebességét jellemzi az illető közegben:

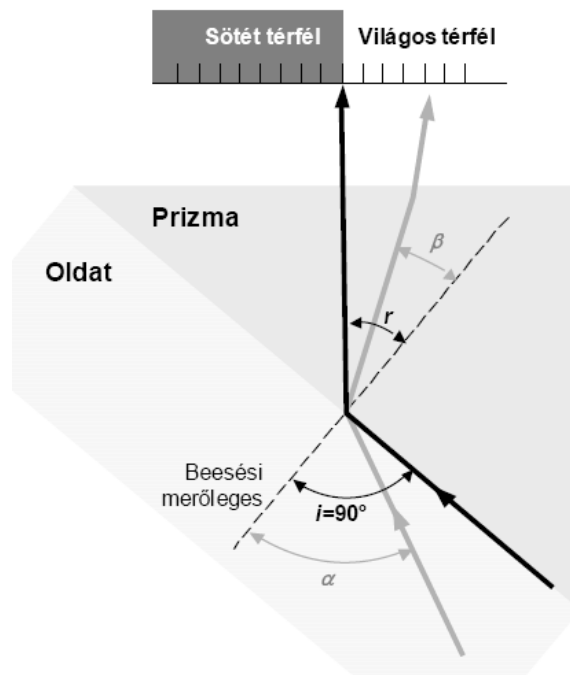
$$n = \frac{c}{v} \quad (111-1)$$

ahol c a fény vákuumban v pedig az illető közegben mért terjedési sebessége. Az abszolút törésmutató mindig egynél nagyobb szám. A refraktométer elvi felépítése a 111-1. ábrán látható:



111-1. ábra: A refraktométer felépítésének vázlata

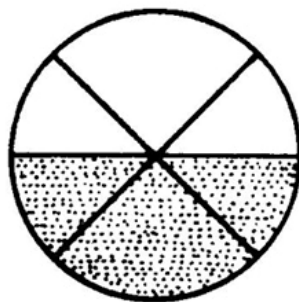
A prizmákon és az oldaton áthaladt fény egy távcsövön keresztül vizsgálható. A két prizma közé elhelyezett oldatot a fényforrás egy tükör közbeiktatásával világítja meg. Ahogyan a 111-2. ábra mutatja, a fény két határfelületen törik meg. Ezek közül számunkra az oldat és a második prizma közti határfelület az érdekes (az alsó prizmának csak a folyadék megtartásában illetve a fény áteresztésében van szerepe).



111-2. ábra: A refraktométer működési elve

Mivel a prizma törésmutatója nagyobb, mint az oldaté, a beeső fény a beesési merőlegeshez törik. A határfelületet súroló, 90° -os beesési szög alatt érkező fénynyaláb határszög (r) alatt törik meg. A 90° -nál kisebb szögben beeső fénysugarak r -nél kisebb szögben megtörve a jobb oldali térfelet világítják meg, a bal térfél viszont sötét marad, mivel a határszögnél nagyobb szög alatt nem törik meg fény. Ha tehát különböző beesési szöggel érkező sugárelemeket tartalmazó monokromatikus fénynyalábbal világítjuk meg a prizmarendszert, akkor a második prizmából kilépő, és a távcsőbe jutó fénynyalábban a totális reflexió határszögének (r) a látótér sötét és világos része közötti határvonal felel meg. Ha a prizmát úgy állítjuk be, hogy a látótér sötét és világos részének határvonala a távcső fonálkeresztjére essék (111-3. ábra), akkor a mikroszkópon közvetlenül leolvashatjuk a törésmutatót (ha a refraktométer prizmáját monokromatikus fény helyett fehér fénnel világítjuk meg, akkor a látótér sötét és világos része nem éles vonalban érintkezik egymással, hanem a határ vékony spektrumsávból áll a határszög hullámhosszfüggése miatt).

A törésmutató arányos a határszög szinuszával ($n = k \cdot \sin(r)$), a koncentráció pedig közelítőleg arányos a törésmutatóval.

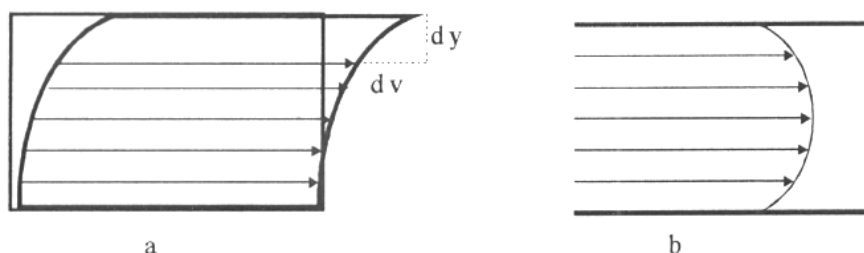


111-3. ábra: A határvonal helyes beállítása

A refraktométereknek számos típusa ismeretes az egyszerű kis kézi eszközöktől a digitális kijelzésű automata hőszabályozós és nyomatóval is ellátott nagy pontosságú műszerekig. A gyakorlaton az Abbe-féle refraktométert alkalmazzuk, melynek kettős prizma $n_D = 1,75$ törésmutatójú optikai üvegből készült. Tekintve, hogy a prizma törésmutatójának nagyobbak kell lennie a mérendő oldat törésmutatójánál, a készülék a $n_D = 1,3-1,7$ törésmutatók mérésére alkalmas (mérési pontossága $\pm 10^{-4}$ törésmutató egység). Egyik skáláján közvetlenül a mért anyag törésmutatója olvasható le (20°C -on) 4 tizedesjegy pontossággal, másik skáláján a tiszta nádcukoroldat %-os szárazanyag-tartalmát adja meg a 0-85 % intervallumban. A két prizmának egymástól mintegy 0,15 mm-re levő átlófelülete közé kerül az 1-2 csepp vizsgálandó folyadék.

Viszkozitás meghatározása:

Ha két párhuzamos, egymástól y távolságra levő, A felületű lemez között ideálisan folyó fluid fázis helyezkedik el és az egyik lemezt a másikhoz képest a lemez síkjával párhuzamosan adott sebességgel (v_x) elmozdítjuk, akkor a súrlódó erők legyőzésére állandó munkát kell végezni, hogy a kívánt sebességet fenntarthassuk (111-4a. ábra).



111-4. ábra: a) Newtoni folyadék folyása b) Lamináris áramlás kapillárisban

A munkavégzést előidéző F súrlódó erő arányos az elmozduló felület nagyságával (A) és a v_x sebesség és a két felület y távolságának hányadosával, melyet az un. Newton-egyenlet fejez ki:

$$F = -\eta \cdot A \cdot \frac{dv_x}{dy} \quad (111-2)$$

ahol η arányossági tényező a belső súrlódási együttható, a két lemez közötti folyadék un. dinamikai viszkozitása. Az előjel azért negatív, mert a súrlódó erő a közeg sebességvektorával ellenkező irányú. A belső súrlódás tehát az az erő, amely két, egységnyi területű rétegnek egymáshoz képest egységnyi sebességgel történő elmozdításához szükséges. A lemezek felületén a közeg nyugalomban van, így a súrlódás a közeg egyes rétegei között lép fel, minden réteg a szomszédos rétegen súrlódik. Az η együttható mértékegysége a (Pa s) (régebben ennek a mértékegységnek a tizedével egyenlő poise egységet használtak, amit P-vel jelöltek). Kinematikai viszkozitásnak (ν , görög nü) nevezzük a dinamikai viszkozitás és a közeg sűrűségének (ρ) hányadosát, melynek mértékegysége a $\nu = \eta/\rho$ összefüggésből adódóan m^2/s .

A folyadékok kapillárisokban történő áramlásának képét a 111-4b. ábra mutatja. Tekintve, hogy a kapilláris két oldalán a tapadó rétegek sebessége 0, az áramlási sebesség a kapilláris közepén lesz maximális. Lamináris (réteges) áramlások esetén a közeg mozgása egymással párhuzamos rétegek mozgásának tekinthető, a rétegek nem keverednek egymással. A Newton egyenletből levezethető a Hagen-Poiseuille törvény, mely kör keresztmetszetű, r sugarú, l hosszúságú csőszakaszban Δp nyomáskülönbség hatására t idő alatt elmozduló folyadék térfogatát (V) adja meg:

$$V = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta p \cdot t}{8l} \quad (111-3)$$

Newtoni folyadékoknál tehát lineáris az összefüggés az áramlás sebessége és a hidrosztatikai nyomás között. Híg oldatok viszkozitását rendszerint az ugyanolyan hőmérsékletű tiszta oldószer viszkozitására szoktuk vonatkoztatni. Ezt a viszonyszámot az oldat relatív viszkozitásának nevezzük: $\eta_r = \eta/\eta^0$, ahol η az oldat, η^0 a tiszta oldószer viszkozitása. Oldatok viszkozitásának jellemzésére az un. fajlagos (vagy specifikus) viszkozitást is használjuk. Ez az oldat és az oldószer viszkozitásának különbsége a tiszta oldószer viszkozitására vonatkoztatva:

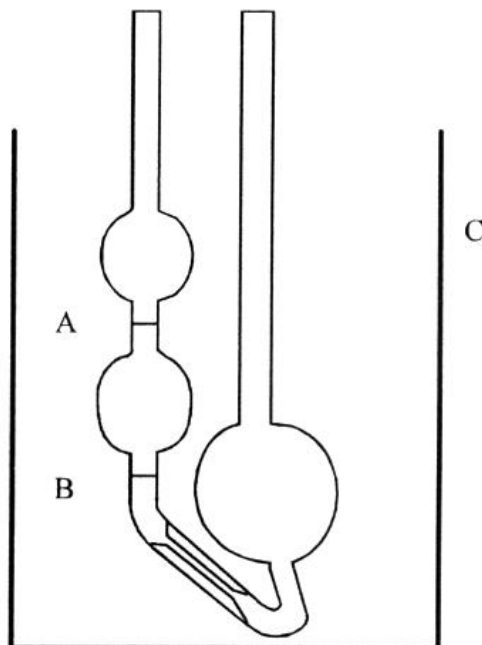
$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta^0}{\eta^0} = \eta_r - 1 \quad (111-4)$$

Mint a képletből is látható, a fajlagos és relatív viszkozitás értékek dimenzió nélküli számok. Ideálisan viselkedő folyadékelegyek viszkozitása az elegy egyes komponenseinek viszkozitásaiból ($\eta_1, \eta_2 \dots \eta_n$) gyakorlatilag additív módon tevődik össze, azaz érvényes, hogy

$$\eta = x_1 \cdot \eta_1 + x_2 \cdot \eta_2 + \dots = \sum_{i=1}^n x_i \cdot \eta_i \quad (111-5)$$

Reális viselkedésű elegyekben, pl. elektrolitok és nemelektrolitok vizes oldataiban az összefüggés rendszerint nem érvényes. Híg oldatban az elektrolitok csak kis mértékben, de tömény vizes oldatukban jelentősen növelik a viszkozitást. Ezt egyrészt az okozza, hogy az elektrolitok solvatációjuk révén átalakítják a víz szerkezetét, másrészt pedig a solvátburok révén nő az ionok mérete. A vízben oldott nemelektrolitoknál a solvatálás okozta ionméret-növekedés értelemszerűen nem következhet be, de a víz szerkezetének megbontása miatt ilyen oldatokban is többnyire nő a viszkozitás az oldott anyag koncentrációjának növekedésével.

A viszkozitást többféle eszközzel lehet mérni, e helyen csak a Hagen–Poiseuille-törvényen alapuló Ostwald-féle viszkozimétert ismertetjük (111-5. ábra). Az adott V térfogatú folyadékot a készülék kapilláris szárú ágában levő gömbbe az A jel fölé szívjuk, majd mérjük azt a t időt, amely alatt a V térfogatú folyadék szintje az ismert r sugarú, l hosszúságú kapillárison a $\Delta p = \rho \cdot V \cdot g \cdot h$ közepes nyomáskülönbség hatására az A jeltől a gömb alatti B jelig süllyed.



111-5. ábra: Az Ostwald-féle viszkoziméter felépítése.

A és B: karcolatok a kifolyási idő méréséhez; C: temperáló edény

A (111-3) egyenletből az adatok alapján az adott folyadék viszkozitása elméletileg kiszámítható. Mivel azonban az abszolút méréshez a készülék méreteinek pontos ismerete szükséges, ezt a viszkozimétert elsősorban összehasonlító mérésekre használják: az ismert η_1 és a meghatározandó η_2 viszkozitású ρ_1 , ill. ρ_2 sűrűségű folyadékokkal végzett mérésekre vonatkozó egyenletekből:

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{\rho_1 \cdot t_1}{\rho_2 \cdot t_2} \quad (111-6)$$

A viszkozitás jelentős mértékben hőmérsékletfüggő mennyiség (pl. a víz viszkozitása 20,0 °C-on $1,003 \cdot 10^{-3}$ Pa s; 25,0 °C-on $0,891 \cdot 10^{-3}$ Pa s; 30,0 °C-on pedig $0,797 \cdot 10^{-3}$ Pa s), ezért a méréseket az állandó hőmérsékletet biztosító folyadékfürdőben kell végezni.

Kísérleti útmutató

I. Otthon előre elvégzendő feladat

- I/1. Ismétlje át az interpolálás alapjait az „Általános tudnivalók” c. fejezetből! Írja le a piknométeres sűrűségmérés főbb lépéseit (ld. 101. számú gyakorlat).
- I/2. Számolja ki, hogy milyen tömegű cukor feloldásával kellene készítenie 1000 cm^3 30,0 tömeg%-os oldatot! Mennyit kellene ebből felhígítania, hogy a koncentráció felére csökkenjen, és az oldat térfogata $10,00\text{ cm}^3$ legyen? Hány cm^3 -t kellene a törzsoldatból felhasználni ahhoz, hogy a koncentráció negyedére csökkenjen, és az oldat térfogata $10,00\text{ cm}^3$ legyen?

Szükséges anyagok, eszközök:

- ✓ refraktométer
- ✓ Ostwald-féle viszkoziméter főzőpohárral
- ✓ hőmérő
- ✓ $100,00$ és $10,00\text{ cm}^3$ -es mérőlombikok
- ✓ desztillált víz (spriccflaskában)
- ✓ cukor
- ✓ ismeretlen koncentrációjú cukoroldat

II. Mérési feladat: Refraktometria

Általános előírások:

- A prizmákat minden mérés előtt szétnyitva desztillált vízzel mossa le, majd puha kendővel vagy papírvattával törölje szárazra!
- A prizmák felületéhez se kézzel, se kemény tárggyal (cseppentő) ne érjen hozzá!
- A mérendő anyagot cseppentse a szétnyitott prizmára, majd zárja össze a prizmákat! A refraktométer csak akkor használható, ha a prizmák között folyadék van, különben a látótér sötét! A cseppentőt minden oldat után az új oldattal többször öblítse át, és csak azután vigye fel vele az új mérendő anyagot!

- II/1. Mérje meg a desztillált víz törésmutatóját! Tisztítsa meg a prizmák felületét, és ismétlje meg a mérést! A háromszor ismételt mérés során kapott értéket írja be a 111-1. táblázatba! A szobahőmérsékleten mért irodalmi adattól ($n_{\text{víz}} = 1,333$) való jelentős eltérés esetén további ismétlések szükségesek mindaddig, amíg meg nem közelíti a mért és a várt érték egymást.

- II/2. Készítsen 100,00 cm³ 15,0 és 25,0 tömeg% közötti töménységű cukoroldatot (a pontos c_0 értéket a gyakorlatvezető adja meg). Mérje meg az oldat törésmutatóját háromszor! Az adatokat tüntesse fel a 111-1. táblázatban!
- II/3. A törzsoldatból hígítással készítsen 10,00-10,00 cm³ olyan oldatot, melyben a cukor koncentrációja tizede, negyede, fele, ill. $\frac{3}{4}$ -e a törzsoldatáénak! Mérje meg a törésmutatóikat (három-három mérést végezzen a növekvő koncentrációk felé haladva)! A kapott értékeket, valamint a hígított oldatok koncentrációit írja be a 111-1. táblázatba!
- II/4. Mérje meg az ismeretlen törésmutatóját is (háromszor), és az értékeket írja be a 111-1. táblázatba!

III. Mérési feladat: Viszkozimetria és sűrűségmérés

- III/1. Tegyen desztillált vizet az Ostwald-féle viszkozimétert tartalmazó nagyméretű főzőpohárba! Mérje meg a hőmérsékletet, és tüntesse fel azt a 111-2. táblázatba!
- III/2. Határozza meg a víz, az ismeretlen, valamint a törzsoldat kifolyási idejét viszkoziméterrel! Új oldat esetén előbb desztillált vízzel, majd az új oldat kis részletével öblítse át a készüléket! Minden folyadékkal két-két mérést végezzen, és az adatokat jegyezze fel a 111-2. táblázatba! Ügyeljen arra, hogy a mérésekhez azonos térfogatú mintákat használjon (eltérő térfogatoknál módosul a hidrosztatikai nyomás, ami meghamisítja a mérést)!
- III/2. Mérje meg a törzsoldat és az ismeretlen oldat sűrűségét pikométerrel! Először mérje meg a tiszta, száraz, kupakkal ellátott üres piknométer tömegét, majd a piknométert desztillált vízzel megtöltve, a 101. gyakorlatban leírt módon határozza meg a piknométer térfogatát. Eredményeit a 111-3. táblázatba vezesse be. Ezután a kiszáritott piknométert töltsen meg a törzsoldattal és mérje meg a tömegét. A folyadék tömegének és a piknométer térfogatának ismeretében számítsa ki a törzsoldat sűrűségét. A piknométert öblítse ki desztillált vízzel és szárítsa meg. Ezután a kiszáritott piknométert töltsen meg az ismeretlen oldattal és mérje meg a tömegét. A folyadék tömegének és a piknométer térfogatának ismeretében számítsa ki az ismeretlen oldat sűrűségét. Eredményeit a 111-3. táblázatban tüntesse fel.

IV. A mérési adatok feldolgozása:

- IV/1. Ábrázolja a 111-1. táblázat átlagolt törésmutató értékeit az oldatok koncentrációinak függvényében! Kösse össze a pontokat, és a görbén tüntesse fel az ismeretlen oldat esetén mért törésmutatók átlagát! Állapítsa meg a ponthoz tartozó abszcissza érték alapján az oldat koncentrációját!
- IV/2. Számolja ki a vízre, valamint a törzs- és az ismeretlen oldatra vonatkozó kifolyási idők átlagértékeit, és írja be azokat a 111-2. táblázatba!

- IV/3. A víz különböző hőmérsékleteken megadott viszkozitás értékeiből interpolálással állapítsa meg a folyadékfürdő hőmérsékletéhez tartozó viszkozitás értéket annak feltételezésével, hogy a $T = 20-30$ °C tartományban a viszkozitás lineárisan változik a hőmérséklettel.
- IV/4. A kiszámolt viszkozitást és a 111-3. táblázatban kapott sűrűségértékeket felhasználva, a (111-6) egyenlet alapján adja meg a törzs- és az ismeretlen oldat vízhez viszonyított viszkozitását!

V. Diskusszió:

A mérési tapasztalatok és az eredmények alapján szövegesen értékelje a kapott eredményeket a következő szempontok segítségével:

- Milyen eltérés van a párhuzamos mérések között a törésmutató illetve a viszkozitás meghatározása során? Melyiket sikerült kisebb szórással megmérni? Milyen hibaforrások lehetnek az egyik illetve a másik módszernél?
- Hogyan változik az adott folyadékelegy törésmutatója az összetétel függvényében? A hígabb vagy a töményebb oldatban mért értékeket tartja pontosabbnak? Válaszát indokolja! Indokolja azt is, ha úgy véli, hogy minden koncentráció esetén azonos pontosságúak az értékek.
- Hogyan befolyásolja a víz viszkozitását, ha abban cukrot oldunk. Magyarázza el a jelenséget!

Függelék

111-1. táblázat: Cukoroldatok törésmutatója

Sorszám	c_{cukor} (mol/dm ³)	törésmutató			
		n_1	n_2	n_3	$n_{\text{átlag}}$
1	0,000				
2	$c_0 = \dots\dots\dots$				
3					
4					
5					
6					
7	ismeretlen				

$T = \dots\dots\dots$ °C

111-2. táblázat: Cukoroldatok viszkozitása

c_{cukor} (mol/dm ³)	ρ (g/cm ³)	kifolyási idők				η (Pa s)	$\eta/\eta_{\text{víz}}$
		t_1 (s)	t_2 (s)	t_3 (s)	$t_{\text{átlag}}$ (s)		
0,000							
$c_0 = \dots\dots\dots$							
ismeretlen							

$T = \dots\dots\dots$ °C

111-3. táblázat: Törzsoldat és ismeretlen oldat sűrűségmérése

	Piknométer tömege (g)	Folyadék tömege (g)	ρ (g/cm ³)	$V_p = \dots\dots\dots$ cm ³
víz			(ld.: 101-5. táblázat)	
törzsoldat				
ismeretlen				

A piknométer tömege üresen: $\dots\dots\dots$ g

Ellenőrző kérdések

Elméleti kérdések:

1. Rajzolja le és nevezze meg a refraktométer részeit!
2. Mutassa be a refraktométer működési elvét! Rajzolja fel a fény útját a prizmákon és a vizsgált oldaton!
3. Írja fel a Newton-egyenletet és definiálja az abban szereplő mennyiségeket!
4. A viszkozitás mérése Ostwald-féle viszkoziméterrel. Rajzolja le a készüléket!

Számolási feladatok:

1. Mekkora a koncentrációja annak a cukoroldatnak, melynek törésmutatója 1,347? A víz törésmutatója 1,333, a 20,00 tömeg%-os cukoroldaté 1,360. Milyen feltételezéssel kell élnie, hogy a feladat megoldható legyen?
2. Mekkora a koncentrációja annak az oldatnak, melynek az Ostwald-féle viszkoziméterben mért kifolyási ideje 92 s? Vegye tekintetbe, hogy a víz ugyanilyen körülmények között mért kifolyási ideje 70 s, a 20 tömeg%-nyi oldott anyagot tartalmazó oldaté pedig 110 s!
3. A benzol Ostwald-féle viszkoziméterben mért viszkozitása 20 °C-on $6,47 \cdot 10^{-4}$ Pa s, sűrűsége $0,8974 \text{ g/cm}^3$, folyásideje pedig 183 s. Mekkora az etanol viszkozitása ezen a hőmérsékleten, ha sűrűsége $0,7893 \text{ g/cm}^3$, folyásideje pedig 378 s?

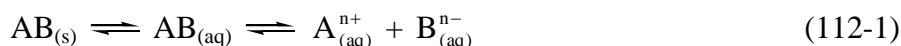
112. Oldási entalpia meghatározása

(Kevéssé oldódó só oldékonyságának meghatározása több hőmérsékleten mért elektromos vezetés alapján)

***Feladat:** Egy kevéssé oldódó só telített vizes oldatának megmérjük a vezetését négy különböző hőmérsékleten (20-40 °C). A mérési adatokból kiszámoljuk az oldatok koncentrációit, majd a Clausius–Clapeyron-egyenlet jellegű összefüggés alapján grafikusán meghatározzuk az oldási entalpia értékét.*

Elméleti alapok

Egy AB összetételű sót és annak telített oldatát tartalmazó rendszerben a következő egyensúlyi folyamatokkal kell számolnunk:



ahol $\text{AB}_{(s)}$ a fel nem oldott só, $\text{AB}_{(aq)}$ az oldott, de nem disszociált só, $\text{A}_{(aq)}^{n+}$ és $\text{B}_{(aq)}^{n-}$ pedig a só disszociációja során keletkezett ionokat jelöli.

A második, homogén disszociációs egyensúlyra felírhatjuk a tömeghatás törvényét, azaz:

$$K_d = \frac{[\text{A}_{(aq)}^{n+}][\text{B}_{(aq)}^{n-}]}{[\text{AB}_{(aq)}]} \quad (112-2)$$

Mindaddig, amíg szilárd fázis van jelen, az oldott, de nem disszociált só koncentrációja állandó, és ekkor igaz a következő egyenlőség:

$$L = K_d \cdot [\text{AB}_{(aq)}] = [\text{A}_{(aq)}^{n+}] \cdot [\text{B}_{(aq)}^{n-}] \quad (112-3)$$

ahol L a jól ismert oldékonysági szorzat, a szögletes zárójelben szereplő mennyiségek pedig az egyensúlyi teljes koncentrációk. (Az oldhatósági szorzatban eredetileg az aktivitások szerepelnek, de ilyen kis koncentrációknál az aktivitásokat helyettesíthetjük a koncentrációkkal.)

Az *oldékonyság*, azaz a telített oldat analitikai koncentrációja (c) az oldott, de nem disszociált és a disszociált só koncentrációjának összegével egyenlő:

$$c = [\text{AB}_{(aq)}] + [\text{A}_{(aq)}^{n+}] = [\text{AB}_{(aq)}] + [\text{B}_{(aq)}^{n-}] \quad (112-4)$$

Kevésbé oldódó sók (pl. AgCl, PbSO₄ stb.) esetén K_d értéke igen kicsiny. Ugyanakkor a kis oldhatóság miatt a telített oldat igen híg, így a disszociációfok közel 100 %, emiatt:

$$[AB_{(aq)}] \ll [A_{(aq)}^{n+}] \quad (112-4a)$$

és így az oldékonyság:

$$c \approx [A_{(aq)}^{n+}] = [B_{(aq)}^{n-}] \quad (112-4b)$$

Fontos megjegyezni, hogy az oldhatóságot csak a (112-4a) egyenlőtlenség teljesülése esetében lehet az oldhatósági szorzat alapján számítani!

Abban az esetben, amikor egy kevésbé oldódó só telített oldatára igaz a (112-4b) közelítő egyenlőség, lehetőség nyílik arra, hogy a só oldhatóságát vezetés mérésével határozzuk meg. A mérés elméleti alapjait a **103. gyakorlat elméleti bevezetőjében** találja.

A telített oldat fajlagos vezetése:

$$\kappa_{\text{tel}} = G_{\text{tel}} \cdot C \quad (112-5)$$

ahol C az edényállandó, vagyis a *mérőelektrodra jellemző geometriai tényező* (cm⁻¹), G_{tel} a telített oldat vezetése (S), κ_{tel} annak fajlagos vezetése (S cm⁻¹).

Az edényállandót ismert fajlagos elektromos vezetőségű (κ) oldat (általában adott töménységű KCl-oldat) elektromos vezetőségének (G) mérésével lehet meghatározni:

$$C = \frac{\kappa}{G} \quad (112-6)$$

A telített oldat moláris fajlagos vezetése a fajlagos vezetés és a hígítás (V) szorzata, ez utóbbi mennyiség a koncentráció reciprokával adható meg.

$$\Lambda_{\text{tel}} = \kappa_{\text{tel}} \cdot V = \frac{\kappa_{\text{tel}}}{c} \quad (112-7)$$

ahol Λ_{tel} a telített oldat moláris fajlagos vezetése (S cm² mol⁻¹), c pedig a koncentrációja (mol/dm³), azaz a só oldékonysága. Gyakori, hogy a (112-7) összefüggést olyan formában írjuk fel, hogy a számlálóját megszorozzuk 1000 cm³/dm³ értékkel (azaz 1-gyel), hogy a cm⁻¹ és a dm³ közötti műveletet könnyebben elvégezhessük:

$$\Lambda_{\text{tel}} = \frac{1000(\text{cm}^3/\text{dm}^3) \cdot \kappa_{\text{tel}}}{c} \quad (112-7a)$$

Mivel a kevésbé oldódó só telített oldata végtelen hígnek tekinthető, érvényes rá az ionok független vándorlásának Kohlrausch-féle törvénye, amely kimondja, hogy egy $K_m A_n$ só végtelen híg oldatának moláris fajlagos vezetése (Λ^0) a sót alkotó kationok (m db K^{n+}) és anionok (n db A^{m-}) végtelen hígításhoz tartozó moláris fajlagos vezetéseinek (λ_+^0, λ_-^0) az ionszámokkal súlyozott vezetéseinek összegeként adható meg:

$$\Lambda^0 = m \cdot \lambda_+^0 + n \cdot \lambda_-^0 \quad (112-8)$$

Ennek megfelelően, a (112-7) és (112-8) egyenletek összevonásával a c oldékonyságot ($\text{mol/dm}^3 = M$ egységben) a telített oldat fajlagos vezetése, valamint a kation és anion végtelen hígításhoz tartozó moláris fajlagos vezetése ismeretében számítani tudjuk:

$$c = \frac{1000(\text{cm}^3/\text{dm}^3) \cdot \kappa_{\text{tel}}}{m \cdot \lambda_+^0 + n \cdot \lambda_-^0} \quad (112-9)$$

A c oldékonyság különböző hőmérsékleteken való megállapításánál λ_+^0 és λ_-^0 hőmérsékletfüggését figyelembe kell vennünk.

Az oldódási folyamatot kísérő hőt, azaz a ΔH_{old} oldási entalpiát (J mol^{-1}) az oldékonyság hőmérsékletfüggéséből határozhatjuk meg egy Clausius–Clapeyron-egyenlet jellegű összefüggés integrált formájának grafikus analízisével:

$$\ln c = A - \frac{\Delta H_{\text{old}}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (112-10)$$

ahol A állandó, c az oldékonyság (mol/dm^3), R az egyetemes gázállandó ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T pedig a hőmérséklet (K).

Kísérleti útmutató

I. Otthon előre elvégzendő feladat:

- I/1. Töltse ki a 112-1. táblázatot. Állapítsa meg, hogy exoterm és endoterm oldódás során milyen előjelű az oldási entalpia, és az oldékonyság hogyan változik a hőmérséklet emelkedésével! Mutassa be a gondolatmenetét néhány mondatban.
- I/2. Ismételje át a 103. gyakorlat segítségével az elektromos vezetés mérésének alapjait! Rajzolja le a Wheatstone-féle híd kapcsolási rajzát, és egy pár mondatban magyarázza el annak lényegét!

Szükséges anyagok, eszközök:

- ✓ desztillált víz
- ✓ 0,0100 és 0,100 mol/dm³ KCl-oldat
- ✓ ismeretlen só (szilárd minta)
- ✓ 25 cm³-es főzőpoharak
- ✓ konduktométer, hozzá kapcsolódó mérőelektróddal, használati utasítással

II. Mérési feladat: Edényállandó meghatározása

- II/1. Állítsa a termosztát hőmérsékletét 25,0 °C-ra! Öblítse ki többször egymás után alaposan a cellát desztillált vízzel és mérje meg minden alkalommal a vezetést. A vizet vízsugárszivattyúhoz csatlakoztatott szivornya segítségével távolítsa el. A desztillált víz vezetésének néhány μS -nek kell lenni. Azt az értéket fogadja el a víz vezetéseként ($G_{\text{víz}}$), amely már az újabb öblítést és mérést követően nem változik az előzőhöz képest. Jegyezze fel ezt az értéket a 112-2. táblázatba.
- II/2. Az edényállandó (cellakonstans, C) meghatározásához mérje meg a 0,0100 mol/dm³ koncentrációjú KCl ($\kappa = 0,001413 \text{ S cm}^{-1}$ 25 °C-on) és a 0,100 mol/dm³ koncentrációjú KCl ($\kappa = 0,01288 \text{ S cm}^{-1}$ 25 °C-on) oldatok elektromos vezetését (G), majd a (112-6) összefüggés alapján számolja ki az edényállandót (C). A kapott két érték átlaga adja a mérőelektrodra jellemző edényállandót. Töltse ki a 112-2. táblázat megfelelő celláit.
- II/3. Az oldatokat vízsugárszivattyúhoz csatlakoztatott szivornya segítségével távolítsa el az edényből. Többször alaposan öblítse át az edényt, amíg a víz vezetése az előzőleg mért értékre csökken.

III. Mérési feladat: Vezetés hőmérsékletfüggése

- III/1. Előbb a mágneses keverőtestet, majd néhány tizedgramm (rizsszemnyi) kiadott sót tegyen a vízbe. Kapcsolja be a stoppert és a mágneses keverőt. Állandó keverés mellett 2 percenként mérje és jegyezze fel az oldat vezetését a 112-3. táblázatba, míg a vezetés 10 percig állandó értéket nem mutat (telített oldat).
- III/2. Állítsa a termosztát hőmérsékletét 4-5 °C-kal magasabbra! Jegyezze fel az állandósult hőmérsékletet a 112-3. táblázatba. Állandó keverés mellett 2 percenként mérje és jegyezze fel az oldat vezetését a 112-3. táblázatba, míg a vezetés újra 10 percig állandó értéket nem mutat (telített oldat).
- III/3. Ismétlje meg a mérést még további két hőmérsékleten (az értékek 4-5 °C-kal különbözzenek). Az eredményeket szintén a 112-3. táblázatba rögzítse.

IV. A mérési eredmények feldolgozása:

- IV/1. Töltse ki a 112-4. táblázatot. A $G_{s\text{o}}$ kiszámításnál vegye figyelembe a desztillált víz vezetését is!
- IV/2. A $G_{s\text{o}}$ és az edényállandó ismeretében számítsa ki a fajlagos vezetés értékeit a (112-6) összefüggés alapján. A telítési κ_{tel} értékekből számolja ki a só oldékonyságát (c) az egyes hőmérsékletekre a (112-9) összefüggés alapján. A számításhoz kérdezze meg a vizsgált só összegképletét a technikustól. Vegye figyelembe az ionok moláris fajlagos vezetésének hőmérsékletfüggését is a 112-5. táblázat alapján!
- IV/3. Ábrázolja az oldékonyság értékek logaritmusát a Kelvinben kifejezett hőmérséklet reciproka függvényében és a kapott egyenes meredekségéből számítsa ki az oldási entalpia értékét a (112-10) összefüggés alapján.

V. Diszkusszió:

A *mérési tapasztalatok alapján szövegesen* értékelje a kapott eredményeket a következő szempontok szerint:

- Hogyan változott a telített oldat vezetése a hőmérséklet növelésével és mi az oka ennek?
- A kapott oldáshő értéke alapján endoterm vagy exoterm oldódásról van szó?
- Összhangban van-e ez az oldékonyság hőmérséklet emelésével bekövetkező változásával?
- Miért nem kellett az edényállandót a különböző hőmérsékleteken újra és újra megmérni?

Függelék

112-1. táblázat: Az endoterm és exoterm fogalmak értelmezése

Oldódás hőszínezete	ΔH_{old} előjele (+/-)	Hogyan változik az oldékonyság a hőmérséklet növekedtével?
endoterm		
exoterm		

112-2. táblázat: Az edényállandó meghatározása 25 °C-on

	κ (S cm ⁻¹)	G (S)	C (cm ⁻¹)
0,100 M KCl	0,01288		
0,0100 M KCl	0,001413		

$C_{\text{átlag}} =$
$G_{\text{víz}} =$

112-3. táblázat: Az oldódás időbeli követése vezetés méréssel

$T_1 = \dots\dots\dots$ K		$T_2 = \dots\dots\dots$ K		$T_3 = \dots\dots\dots$ K		$T_4 = \dots\dots\dots$ K	
t (perc)	G (S)	t (perc)	G (S)	t (perc)	G (S)	t (perc)	G (S)
$G_{\text{áll.1}} = \dots\dots\dots$ S		$G_{\text{áll.2}} = \dots\dots\dots$ S		$G_{\text{áll.3}} = \dots\dots\dots$ S		$G_{\text{áll.4}} = \dots\dots\dots$ S	

112-4. táblázat: A telített oldat koncentrációja különböző hőmérsékleteken

T (K)	$G_{\text{só}} =$ $G_{\text{áll.}} - G_{\text{víz}}$ (S)	κ_{tel} (S cm ⁻¹)	λ_{+}^0 (S cm ² mol ⁻¹)	λ_{-}^0 (S cm ² mol ⁻¹)	c (mol dm ⁻³)	ln <i>c</i>	1/ <i>T</i> (K ⁻¹)

112-5. táblázat: Ionok végtelen hígításhoz tartozó moláris fajlagos vezetése
 T (K) hőmérsékleten

Kation	λ_{+}^0 (S cm ² mol ⁻¹)	Anion	λ_{-}^0 (S cm ² mol ⁻¹)
Pb ²⁺	139[1 + 0,0194·(T - 298)]	Γ	76,8[1 + 0,019·(T - 298)]
Sr ²⁺	119[1 + 0,0200·(T - 298)]	IO ₃ ⁻	41[1 + 0,02·(T - 298)]
Ba ²⁺	127,2[1 + 0,020·(T - 298)]	CrO ₄ ⁻	170[1 + 0,0219·(T - 298)]
		SO ₄ ²⁻	160[1 + 0,0206·(T - 298)]
		BrO ₃ ⁻	56[1 + 0,020·(T - 298)]

Ellenőrző kérdések

Elméleti kérdések:

1. Elektromos vezetés fogalma, anyagok csoportosítása elektromos vezetésük alapján. Elektrolitok fajlagos és moláris fajlagos vezetése, mértékegysége, kapcsolatuk egymással.
2. Az edényállandó fogalma és meghatározása.
3. Sók oldódása, oldékonyság, oldékonysági szorzat. Oldási entalpia és meghatározása.
4. Összefüggés a rosszul oldódó só oldékonysága és telített oldatának elektromos vezetése között.

Számítási feladatok:

1. Egy 0,02000 M KCl-oldat elektromos vezetése 10,51 mS. Számolja ki az edényállandót, ha a 0,02000 M koncentrációjú KCl-oldat fajlagos elektromos vezetése $2,770 \cdot 10^{-3}$ S/cm!
2. Egy $0,1000 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú KCl-oldattal megtöltött edény ellenállása 25°C -on $420,0 \Omega$. Mekkora az edényállandó, ha a KCl-oldat fajlagos vezetése 25°C -on $1,285 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$.
3. Egy mérőcella edényállandója $5,546 \text{ cm}^{-1}$, a beletöltött $2,000 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú CuSO_4 -oldat ellenállása pedig 1440Ω . Mennyi e CuSO_4 -oldatra a κ/c hányados, ahol κ az oldat fajlagos vezetése, c pedig az oldat koncentrációja?
4. A $0,0200 \text{ M}$ KCl-oldat vezetése 25°C -on $8,85 \text{ mS}$, míg az ugyanebbe az edénybe töltött $1,00 \cdot 10^{-4}$ ecetsavoldaté $34,2 \mu\text{S}$. Számoljuk ki az ecetsavoldat moláris vezetését, ha a KCl-oldat fajlagos vezetése $0,277 \text{ S m}^{-1}$!
5. A telített bárium-szulfát-oldat fajlagos vezetése 25°C -on $3,00 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$. A bárium- és a szulfátionok végtelen hígításhoz tartozó moláris fajlagos vezetése ugyanezen a hőmérsékleten rendre $127,8 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ és $160,00 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Számítsuk ki, hogy 25°C -on hány gramm bárium-szulfát oldódik $1,00 \text{ dm}^3$ vízben!

113. Redoxielektrodok tanulmányozása

($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ redoxi rendszer vizsgálata)

Feladat: A Nernst–Peters-egyenlet érvényességének vizsgálata és a standard redoxipotenciál meghatározása $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ redoxi rendszerben. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -t és $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -t egyaránt tartalmazó oldatban a komplexek arányának meghatározása elektromotoros erő mérésével.

Elméleti alapok

A galvánelemek elektromotoros ereje (e.m.e., E) a pólusok között mért potenciálkülönbség, ha az elem nem halad keresztül áram. Három részből tevődik össze: a két elektród potenciáljából (az un. elektródpotenciálokból, ε_1 , ε_2), és a két különböző összetételű oldat érintkezésénél létrejövő potenciálkülönbségből (az un. diffúziós potenciálból, ε_d):

$$E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \varepsilon_d \quad (\text{ahol } \varepsilon_1 > \varepsilon_2) \quad (113-1)$$

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

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (113-2)$$

ahol R az egyetemes gázállandó ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T az abszolút hőmérséklet (K), F a Faraday-szám ($9,65 \cdot 10^4 \text{ C/mol}$), a_{ox} , ill. a_{red} az elektród potenciálját meghatározó anyagfajta egymástól z töltésben különböző oxidált, ill. redukált formájának aktivitása az oldatban. ε^0 az un. standardpotenciál: az a potenciál, amelyet akkor mérnénk, ha az elektrolitban a_{ox} és a_{red} aránya egységnyi lenne, és az elektródot 298 K-en a standard hidrogénelektroddal ($\varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,00$) 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 M-os HCl- és 0,100 M-os KCl-oldatok között pl. a diffúziós potenciál 27,0 mV. Ha a galvánelem észlelt e.m.e.-jéből az elektrodok 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 kísérletileg kiküszöbölni illetve 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 (ha a kloridionok zavarnak, akkor tömény KNO₃-oldat) közbeiktatásával. Különösen egyszerűvé válik a mérés, ha telített KCl- (vagy KNO₃-)oldattal 2-3 %-os agar-agar kocsonyát készítünk, ezt U-alakú üvegcsőbe (un. hébércsőbe) szívjuk fel, s ott megdermedni hagyjuk. A két elektród összekapcsolására az ily módon készített sóhidat (áramkulcsot) egyszerűen belemártjuk a két összekötendő oldatba.

Azokat az elektródokat, amelyekben egy indifferens fém (pl. platina, arany) merül olyan oldatba, amely tartalmazza a potenciált meghatározó anyagfajta oxidált és redukált formáját is, **redoxielektrodok**nak nevezzük. A redoxielektrodok potenciálját is a Nernst–Peters-összefüggés (113-2) alapján adhatjuk meg. Híg oldatok – vagy állandó ionkoncentráció – esetén az aktivitások aránya jó közelítéssel helyettesíthető a koncentrációk arányával:

$$\varepsilon_{\text{redoxi}} = \varepsilon^0 + \frac{0,0591}{z} \cdot \lg \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} \quad T = 25 \text{ }^\circ\text{C-on} \quad (113-3)$$

ahol z a redoxireakcióban áthaladt elektronok móljainak száma, $[\text{ox}]$ és $[\text{red}]$ pedig a redoxireakcióban résztvevő oxidált és redukált forma koncentrációja, ε^0 a redoxielektrod standard elektródpotenciálja.

Az $\varepsilon_{\text{redoxi}}$ redoxipotenciált egy olyan galvánelem elektromotoros erejének mérésével tudjuk meghatározni, amelynek egyik elektródja a vizsgált redoxielektrod, másik elektródja pedig egy ismert és állandó elektródpotenciálú un. *vonatkoztatási*- (vagy referencia-) elektród (pl. kalomelektrod, Ag/AgCl-elektrod stb.).

Az egyik legelterjedtebben használt vonatkoztatási elektród a kalomelektrod. Ebben az elektródban higany érintkezik kalomellel (Hg₂Cl₂) telített KCl-oldattal. A potenciált meghatározó elsődleges ion a Hg₂²⁺-ion, de ennek koncentrációját a kalomel oldhatósági szorzatán keresztül a KCl-oldat koncentrációja határozza meg. A KCl-oldat koncentrációjának megfelelően beszélünk 0,100 M-os kalomelektrodról, 1,00 M-os kalomelektrodról, illetve telített kalomelektrodról. Ezek elektródpotenciálját a 113-3. táblázat tartalmazza (a szobahőmérsékletet tekintse 25 °C-nak).

Egy redoxielektrodból és telített kalomelektrodból álló galvánelem elektromotoros ereje:

$$\text{e.m.e} = \varepsilon_{\text{redoxi}} - \varepsilon_{\text{kalomel}} \quad (113-4)$$

Az elektromotoros erőből $\varepsilon_{\text{kalomel}}$ ismeretében a keresett redoxipotenciál számítható.

A galvánelemek e.m.e.-jének meghatározását, a mérőműszer hitelesítését a jelen jegyzet 110. számú gyakorlata („Elsőfajú elektródok tanulmányozása”) segítségével ismételheti át.

Kísérleti útmutató

I. Otthon előre elvégzendő feladat:

- I/1. Ismételje át a kompenzációs e.m.e. mérésének elvét, és rajzolja le a vonatkozó kapcsolási rajzot (ld.: „110. Elsőfajú elektródok tanulmányozása” c. gyakorlat).
- I/2. Számítsa ki, hogy a $0,0100 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -oldat és a $0,0100 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -oldat 113-1. táblázat szerinti térfogatainak összemérésével mennyi lesz a $\lg \frac{[\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]]}{[\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]]}$ értéke.
- I/3. Számítsa ki, hogy $0,0100 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -oldat és $0,0100 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -oldat a 113-1. táblázatban megadott térfogatainak összemérésével mennyi lesz $\lg \frac{[\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]]}{[\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]]}$ értéke! Töltse ki a 113-2. táblázat megfelelő oszlopát.

Szükséges anyagok, eszközök:

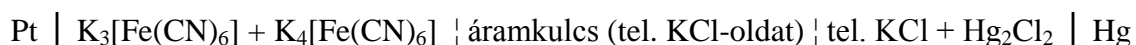
- ✓ 10 db 25 cm^3 -es főzőpohár
- ✓ 2 db 100 cm^3 -es mérőlombik
- ✓ 1 db KCl-dal készült sóhíd
- ✓ 1 db gumicső, sóhíd készítéséhez
- ✓ 4 db $50,00 \text{ cm}^3$ -es mérőlombik
- ✓ 1 db $100,00 \text{ cm}^3$ -es mérőlombik
- ✓ 1 db $20,00 \text{ cm}^3$ -es osztott pipetta
- ✓ büretták fogóval, állvánnyal
- ✓ Weston-elem, (referencia feszültségforrás)
- ✓ telített KCl-oldatot tartalmazó telített kalomelelektrod
- ✓ 1 db OP 211/1 pH mérő, mV-mérő üzemmódban, vagy más voltmérő, legalább $10^{10} \Omega$ bemenő ellenállással
- ✓ elektromos mérővezetékek
- ✓ $0,100 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -oldat (100 cm^3)
- ✓ $0,100 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -oldat (100 cm^3)

II. Mérési feladat: A potenciométer hitelesítése, oldatok készítése

- II/1. A készülék *használati utasítás*ának tanulmányozása után csatlakoztassuk a műszert a 220 V-os váltóáramú (220V ~) hálózati aljzatba. Kapcsoljuk be a műszert a hátoldalán lévő kapcsológomb benyomásával. A készülék melegedési ideje a használati utasításban szerepel!
- II/2. A készülék bemelegedése közben a 0,100 M-os $K_3[Fe(CN)_6]$ - és $K_4[Fe(CN)_6]$ -oldatokból készítsen 100,00-100,00 cm³ 0,0100 M-os oldatokat, és töltsse fel a hígított oldatokkal a bürettákat. A 113-2. táblázatnak megfelelő összetételű oldatokat 25 cm³-es főzőpoharakba készítse el.
- II/3. A készülék bemelegedése után hitelesítse a potenciométert: Csatlakoztassa a kettős vezeték a potenciométer hátoldalán lévő „ELECTRODES” feliratú bemenetek közül a „G” jelűhöz. A kettős vezeték banándugókkal lezárt végét csatlakoztassuk a Weston-féle normálemlemhez. A leolvasott értéket hasonlítsa össze a Weston-féle normálemlem feltüntetett értékkel. Eredményeit, az esetleges eltérést jegyezzük fel a 113-1. táblázatba. Ha az eltérés 0-tól különbözik, a mért elektromotoros erőket minden esetben módosítani kell a korrekciós faktoral (K_f).

III. Mérési feladat: A Nernst-Peters-egyenlet érvényességének vizsgálata, a standard redoxipotenciál meghatározása

- III/1. Állítsa össze a következő galvánelemet:



A redoxielektrodot (a 25 cm³-es főzőpohárba elkészített $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ -oldatot) platinaelektrod közvetítésével csatlakoztassa a potenciométer „G” bemenetéhez, a telített kalomelektrodot pedig az „R” bemenethez. A KCl-os hébercsővel kösse össze a kalomelektrodot és a redoxielektrod elektrodterét.

- III/2. Mérje meg a 113-2. táblázatban feltüntetett összes oldat esetén az elektromotoros erőt, melyhez vegye figyelembe a Weston-elemmel való hitelesítésnél kapott korrekciós (K_f) értéket. Eredményeit a 113-2. táblázat megfelelő oszlopába jegyezze fel.
- III/3. Az elektromotoros erő és a telített kalomelektrod potenciálja (113-3. táblázat) ismeretében, a (113-4) egyenlet alapján számolja ki $\varepsilon_{\text{redoxi}}$ értékét az összes oldatra. Töltsse ki a 113-2. táblázat megfelelő celláit.
- III/4. Ábrázolja az $\varepsilon_{\text{redoxi}}$ értékeket $\lg \frac{[K_3[Fe(CN)_6]]}{[K_4[Fe(CN)_6]]}$ függvényében. A kapott pontokra

illesszen egyenest, és határozza meg annak meredekségét és tengelymetszetét. Az így kapott meredekséget vesse össze a redoxirendszerekre alkalmazott Nernst–Peters-

egyenletben (113-3) szereplő 0,0591 V értékkel. Az egyenes tengelymetszete a redoxirendszer standardpotenciálját (ε_0) adja (az irodalmi érték: 0,36 V).

IV. Mérési feladat: Ismeretlen összetételű $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ redoxi rendszer elektromotoros erejének mérése

- IV/1. A 25 cm³-es főzőpohárba átöntött, ismeretlen koncentrációban $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -ot, illetve $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -ot tartalmazó oldatot platinaelektrod közvetítésével csatlakoztassa a potenciométer „G” bemenetéhez, a telített kalomelektrodot pedig az „R” bemenetbe. A KCl-os hébercsővel kösse össze a kalomelektrodot és a redoxielektrod elektrodterét.
- IV/2. Mérje meg az így összeállított galvánelem elektromotoros erejét, melyhez vegye figyelembe a Weston-elemmel való hitelesítésnél kapott korrekciós értéket (K_f). Eredményét a 113-2. táblázat megfelelő cellájába jegyezze fel.
- IV/3. Az elektromotoros erő és a telített kalomelektrod potenciálja (113-3. táblázat) ismeretében a (113-4) egyenlet alapján számolja ki $\varepsilon_{\text{redoxi}}$ értékét az ismeretlen oldatra. Töltse ki a 113-2. táblázat megfelelő celláját.
- IV/4. Az előzőleg elkészített grafikonnál olvassa le a kapott $\varepsilon_{\text{redoxi}}$ értékhez tartozó $\lg \frac{[\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]]}{[\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]]}$ értéket. Töltse ki a 113-2. táblázat megfelelő celláját.
- IV/5. Feltételezve, hogy az oldat készítésekor az elkészített $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -oldat össztérfogata 20 cm³ volt, és a kiindulási $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -, illetve $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -oldat koncentrációja 0,0100 mol/dm³ volt, kb. milyen oldattérfogatokat mértünk össze?

V. Diskusszió:

A mérési tapasztalatok és az eredmények alapján szövegesen értékelje a kapott eredményeket a következő szempontok segítségével:

- Írja le, hogyan változik az összeállított galvánelem elektromotoros ereje az összetétellel!
- A kapott eredmények alapján érvényesnek találta-e a Nernst–Peters-egyenletet? Ha igen, mik támasztják ezt alá? Ha nem, akkor mivel magyarázható az eltérés?
- Az irodalmi értékkel összevethető-e a kapott standard redoxipotenciál-érték?
- Az ismeretlen $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -oldat összetételének potenciometrikus meghatározásakor milyen adatokra van feltétlenül szükség? Hogyan lehet a meghatározás pontosságát növelni?

Függelék

113-1. táblázat: A korrekciós faktor meghatározása

Weston-elem leolvasott elektromotoros ereje $E_{\text{leolvasott}}$ (mV)	Weston-elemen feltüntetett várt elektromotoros erő $E_{\text{várt}}$ (mV)	Korrekciós faktor K_f (mV) = $E_{\text{várt}} - E_{\text{leolvasott}}$

113-2. táblázat: A Nernst–Peters-egyenlet érvényességének vizsgálata

Oldat sorszama	bemérendő oldatok (cm ³)		e.m.e.= $E_{\text{leolvasott}} + K_f$ (mV)	$\varepsilon_{\text{redoxi}}$ (mV)	$\lg \frac{[\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]]}{[\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]]}$
	0,01 M $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	0,01 M $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$			
1.	—	20,0			
2.	1,0	19,0			
3.	5,0	15,0			
4.	10,0	10,0			
5.	15,0	5,0			
6.	19,0	1,0			
7.	20,0	—			
ismeretlen					

113-3. táblázat: Különböző kalomelektrodok elektródpotenciálja 25 °C-on

$c_{\text{KCl-oldat}}$ (mol/dm ³)	0,100	1,00	telített
$\varepsilon_{\text{kalomel}}$ (V)	0,3338	0,2807	0,2415

Ellenőrző kérdések

Elméleti kérdések:

1. Galvánelemek fogalma. Az elektromotoros erő és összetevői.
2. A kalomelelektród.
3. Az elektromotoros erő kísérleti meghatározása.
4. Az elektródpotenciál fogalma, a Nernst–Peters-féle összefüggés.
5. Redoxielektrodok fogalma, redoxipotenciálja, a redoxikapacitás.

Számítási feladatok:

1. Számolja ki a következő galvánelem elektromotoros erejét 25 °C-ra:
$$\text{Pt} \mid 0,0100 \text{ M Cu}^+; 0,00100 \text{ M Cu}^{2+} \parallel 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ M Ce}^{3+}; 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ M Ce}^{4+} \mid \text{Pt}$$

A $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ redoxirendszer standard redoxipotenciálja: 0,15 V, a $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ rendszeré pedig +1,61 V. (A számítás során az aktivitások helyett használja a koncentrációkat!)
2. Az $\text{A}^{2+} + 2 \text{B}^+ = \text{A} + 2 \text{B}^{2+}$ áramtermelő folyamathoz tartozó elektromotoros erő 0,029 V, szabadentalpiaváltozás -5,7 kJ. Mennyi lesz a $0,5 \text{A}^{2+} + \text{B}^+ = 0,5 \text{A} + \text{B}^{2+}$ áramtermelő reakcióhoz tartozó elektromotoros erő és szabadentalpiaváltozás?
3. Hányszorosára kell növelni az ón(IV)-ionok aktivitását ahhoz, hogy az ón(II)- és ón(IV)-ionokat tartalmazó redoxirendszer redoxipotenciálja 25 °C-on 30 mV-tal pozitívabb legyen?

114. Konduktometriás titrálás (Erős és gyenge savak és bázisok reakciói)

Feladat: Erős (NaOH) és gyenge bázis (NH₃-oldat) konduktometriási titrálása erős (HCl), illetve gyenge savval (CH₃COOH). A HCl-oldat koncentrációjának ismeretében a felsorolt bázisok, ill. az ecetsav töménységének meghatározása. A titrálási görbék elemzése.

Elméleti alapok

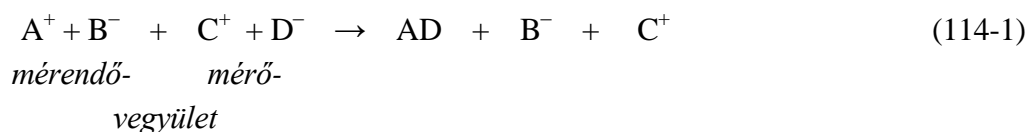
A jelen jegyzet „103. Elektrolitok vezetése” c. gyakorlata bemutatja az elektrolitok főbb típusait és az elektromos vezetés mérésének alapjait, így ezekre az ismeretekre e helyen ismét nem térünk ki.

A konduktometria alkalmas lehet bizonyos típusú titrálások követésére. A vezetés mérése olyan esetben használható végpontjelzésre, amikor

- az ionok koncentrációja egy adott reagens adagolása során megváltozik,
- nincs nagy mennyiségű indifferens elektrolit jelen, amely az elektromos vezetés relatív változását elfedné.

A konduktometriás titrálás különösen előnyös színes vagy zavaros oldatok esetében, amikor a közönséges titrálási módszerek (pl. indikátoros végpontjelzéssel történő titrálás) nem alkalmazhatóak. Mivel a reagens hozzáadására bekövetkező relatív változások majdnem függetlenek a titrált oldat kiindulási koncentrációjától, igen híg oldatok esetén is alkalmazható az eljárás.

A konduktometriás titrálás alapját képező reakció általános egyenlete:



ahol A⁺ a hidrogénion vagy tetszőleges kation, D⁻ hidroxidion vagy bármely más anion lehet. A B⁻ és C⁺ tetszőleges ionok, az AD pedig víz, csapadék, vagy nagy stabilitású komplex. Amennyiben az AD termék nem járul hozzá a vezetéshez, a változás az A⁺ és C⁺ kationok, valamint a B⁻ és D⁻ anionok elektromos vezetésének különbségétől függ. A Függelék 114-1. táblázata tartalmazza a gyakorlaton használt savak és bázisok ionjainak végtelen híg oldatban mért moláris vezetés értékeit. A H⁺-é csaknem ötszöröse, a OH⁻-é pedig kb. kétszerese a felsorolt egyéb ionok vezetés értékeinek. Ezek az eltérések teszik lehetővé a konduktometriás végpontjelzést a közömbösítési reakciók esetén. A titrálás folyamán mért vezetést a mérőoldat

térfogatának függvényében ábrázolva nyerjük a konduktometriás titrálási görbét, amely rendszerint két, egymást metsző egyenesből áll.

Titraljunk pl. HCl-oldatot NaOH-oldattal! A rosszul disszociáló víz képződése miatt a jól vezető H^+ helyére a sokkal gyengébben vezető Na^+ lép. Így annak ellenére csökkenni fog a vezetés, hogy folyamatosan növeljük az ionokat tartalmazó mérőoldat mennyiségét. Az ekvivalenciapont elérése után a vezetés a titráló bázis feleslege (az ionok számának növekedése) folytán közelítőleg lineárisan nő. A folyamatosan csökkenő, majd a közömbösítés után növekvő értékek egy-egy egyenest határoznak meg, melyek metszéspontjából a savval egyenértékű bázis mennyisége kiszámolható.

Nehezebben állapítható meg a metszéspont, amennyiben akár a sav, akár a bázis (esetleg mindkettő) gyenge elektrolit. Titraljuk az előbbi példában említett sósavoldatot gyenge bázissal! A vezetés az ekvivalenciapontig az előzőek értelmében folyamatosan csökken, majd pedig alig növekszik. A közömbösítés során keletkező só ugyanis visszaszorítja a titráló bázis disszociációját, és hiába növeljük annak mennyiségét, a belőle képződő ionok száma csak nagyon kis mértékben növekszik.

Gyenge sav erős bázissal való titrálásakor az ekvivalenciapont eléréséig a vezetés egy minimum értéken, azaz nem monoton módon változik. Pl. ecetsav (CH_3COOH , vagy $AcOH$) NaOH-oldattal való titrálása során – az előbbieknél megfelelően – a gyenge sav disszociációjából származó H^+ helyett a kevésbé vezető Na^+ kerül az oldatba. Ez részben a vezetés csökkenését, valamint jól disszociáló Na-acetát képződését idézi elő. A közömbösítés előrehaladtával a rosszul disszociáló sav által oldatba küldött ionok számát meghaladó mennyiségben lesz Na^+ , ill. AcO^- az oldatban, azaz a kezdeti csökkenés után növekszik a vezetés. Leegyszerűsítve az mondható: a vezetésnek a kezdeti minimum utáni növekedése arányos a só koncentrációjával. A só jelenléte meghatározza a H^+ koncentrációját is, mert minél nagyobb a só koncentrációja, annál inkább visszaszorul a sav disszociációja. Miután az $AcOH$ minden protonja fémionra cserélődött, a titráló oldat további adagolása növeli az ionok számát, és megjelenik közöttük az igen jól vezető OH^- is. Ebből következően egységnyi térfogatú mérőoldatra eső vezetési növekmény így nagyobb az ekvivalenciapont után, mint előtte. A két eltérő meredekségű egyenes metszéspontjából lehet kiszámolni a sav és a bázis egyenértékűségét.

Milyen folyamatok játszódnak le, ha az ecetsavat gyenge bázissal, pl. NH_3 -oldattal titraljuk? Az ekvivalenciapontig való történések hasonlóak az előbbieknél vázoltéhoz, de a közömbösítés után adagolt mérőoldat disszociációját a semlegesítés során képződő NH_4 -acetát visszaszorítja. Ennek az a következménye, hogy a végpont utáni szakaszban a mérőoldat további adagolása mellett alig változik a vezetés.

Az ezen titrálások során lejátszódó egyensúlyi folyamatokról részletesebb leírást talál a „106. Sav-bázis titrálás”, c. gyakorlatnál.

Kísérleti útmutató

I. Otthon előre elvégzendő feladat:

- I/1. Ismételje át a „103. Elektrolitok vezetése”, ill. a „106. Sav-bázis titrálás” c. gyakorlatok során tanultakat!
- I/2. Töltse ki a 114-2. táblázat „Reakcióegyenlet” című oszlopát! Az 1a, 1b, 2a, valamint a 2b jelzésű sorokban – a (114-1) egyenlet mintájára – tüntesse fel annak a reakciónak az egyenletét, mely...
- 1a NaOH-oldat HCl-oldattal,
 - 1b NH₃-oldat HCl-oldattal,
 - 2a NaOH-oldat ecetsavoldattal,
 - 2b NH₃-oldat ecetsavoldattal való semlegesítéskor játszódik le!
- A 114-2. táblázat 3. jelzésű sorába az ecetsav disszociációs egyensúlyára, míg a 4. sorba az NH₃ vízzel való reakciójára vonatkozó egyenleteket írja fel!

Szükséges anyagok, eszközök:

- ✓ 4 db 200 cm³-es főzőpohár
- ✓ 1 db 100 cm³ -es mérőlombik
- ✓ 1 db mágneses keverőbot
- ✓ 1db 10 cm³ -es pipetta
- ✓ 2 db buretta, fogóval, állvánnyal
- ✓ 1 db mágneses keverő
- ✓ Konduktométer, hozzá kapcsolódó mérőelektróddal, használati utasítással
- ✓ kb. 0,1 mol/dm³ koncentrációjú NaOH-oldat
- ✓ pontosan ismert koncentrációjú HCl-oldat
- ✓ kb. 0,1 mol/dm³ koncentrációjú ecetsavoldat(100 cm³)
- ✓ kb. 0,1 mol/dm³ koncentrációjú NH₃-oldat(100 cm³)

II. Mérési feladat: NaOH-oldat konduktometriás titrálása sósavval (1a) és ecetsavval (2a)

- II/1. Készítsen a kiadott kb. 0,1 M-os NaOH-oldatból 100,00 cm³ tízszeresre hígított oldatot, és öntse azt (lehetőleg maradéktalanul!) a mágneses keverőbotot is tartalmazó, száraz 200 cm³-es főzőpohárba! Mérje meg az oldat vezetését, és jegyezze fel az értéket a 114-3. táblázatba!

- II/2. Töltse fel az egyik bürettát a pontosan ismert koncentrációjú HCl-oldattal! Keverés közben adjon a NaOH-oldatot tartalmazó főzőpohárba $2,00 \text{ cm}^3$ savat, és várja meg, míg az oldat alaposan összekeveredik! Mérje meg az oldat vezetését, és jegyezze fel az értéket a 114-3. táblázatba!
- II/3. Végezze el az előző pontban írtakat további kilencszer $2,00\text{-}2,00 \text{ cm}^3$ sav hozzáadásával (összesen $20,00 \text{ cm}^3$ savat kell hozzáadni 10 egyenlő részletben a NaOH-oldathoz)!
- II/4. Mossa tisztára az elektródot!
- II/5. Ismételje meg a II/1-4. feladatnál írottakat, de sósav helyett ecetsavoldatot használjon!

III. Mérési feladat: NH_3 -oldat konduktometriás titrálása sósavval (1b) és ecetsavval (2b)

- III/1. Készítsen a kiadott kb. $0,1 \text{ M}$ -os NH_3 -oldatból $100,00 \text{ cm}^3$ tízszeresre hígított oldatot, és öntse azt (lehetőleg maradéktalanul!) a mágneses keverőbotot is tartalmazó, száraz 200 cm^3 -es főzőpohárba! Mérje meg az oldat vezetését, és jegyezze fel az értéket a Függelék 114-3. táblázatába!
- III/2. Végezze el a konduktometriás titrálást a II/1-4. feladatban írtak szerint.
- III/3. Ismételje meg a II/1-4. feladatnál írottakat, de sósav helyett ecetsavoldatot, NaOH-helyett pedig ammóniaoldatot használjon!

IV. A mérési adatok feldolgozása:

- IV/1. Ábrázolja a NaOH-oldat vezetésének változását a hozzáadott HCl-oldat térfogatának függvényében! Állapítsa meg az ekvivalenciapontot, és számolja ki az ismeretlenként kapott NaOH-oldat koncentrációját (vegye figyelembe, hogy a mérés kezdetekor tízszeres hígítást végezett)! A számadatot a 114-3. táblázat c_{NaOH} rovatába írja!
- IV/2. Ábrázolja az 1b mérési feladatban kapott adatpárokat is! A NaOH-oldat erős és gyenge savval mért titrálási görbéit ugyanabban a koordináarendszerben tüntesse fel! Állapítsa meg az ekvivalenciapontot, és számolja ki az ecetsavoldat koncentrációját! A számadatot a 114-3. táblázat c_{AcOH} rovatába írja!
- IV/3. Hasonlítsa össze a NaOH-oldatra vonatkozó két titrálási görbét! Értelmezze az azonos és az eltérő vonásokat a lejátszódó reakciók (a semlegesítési reakciók egyenleteit nem szükséges ismételtelen felírnia, hanem hivatkozhat az otthon kitöltött 114-2. táblázat megfelelő soraira) alapján! Írja le azt is, hogy a titrálási görbék töréspontját követő szakaszban milyen ionok vezetését mérte!
- IV/4. Ábrázolja az NH_3 -oldat vezetésének változását a hozzáadott HCl-oldat térfogatának függvényében! Állapítsa meg az ekvivalenciapontot, és számolja ki az ismeretlenként kapott NH_3 -oldat koncentrációját (vegye figyelembe, hogy a mérés kezdetekor tízszeres hígítást végezett)! A számadatot a 114-3. táblázat $c_{\text{NH}_3}^a$ rovatába írja!

- IV/5. Hasonlítsa össze a NaOH, ill. a NH₃-oldat HCl-oldattal való titrálási görbéit! Értelmezze az azonos és az eltérő vonásokat a lejátszódó reakciók (a semlegesítési reakciók egyenleteit nem szükséges ismételtten felírnia, hanem hivatkozhat az otthon kitöltött 114-2. táblázat megfelelő soraira) alapján! Írja le azt is, hogy a titrálási görbék töréspontját követő szakaszban milyen ionok vezetését mérte!
- IV/6. Ábrázolja a 2b mérési feladatban kapott adatpárokat is (az NH₃-oldat erős és gyenge savval mért titrálási görbéit ugyanabban a koordináta-rendszerben tüntesse fel)! Állapítsa meg az ekvivalenciapontot, és számolja ki az ismeretlenként kapott NH₃-oldat koncentrációját (vegye figyelembe, hogy a mérés kezdetekor tízszeres hígítást végzett)! A számadatot a 114-3. táblázat $c_{\text{NH}_3}^b$ rovatába írja!
- IV/7. Hasonlítsa össze az NH₃-oldatra vonatkozó két titrálási görbét! Értelmezze az azonos és az eltérő vonásokat a lejátszódó reakciók (a semlegesítési reakciók egyenleteit nem szükséges ismételtten felírnia, hanem hivatkozhat az otthon kitöltött 114-2. táblázat megfelelő soraira) alapján! Írja le azt is, hogy a titrálási görbék töréspontját követő szakaszban milyen ionok vezetését mérte!
- IV/8. Hasonlítsa össze a NaOH, ill. a NH₃-oldat ecetsavoldattal való titrálási görbéit! Értelmezze az azonos és az eltérő vonásokat a lejátszódó reakciók (a semlegesítési reakciók egyenleteit nem szükséges ismételtten felírnia, hanem hivatkozhat az otthon kitöltött 114-2. táblázat megfelelő soraira) alapján! Írja le azt is, hogy a titrálási görbék töréspontját követő szakaszban milyen ionok vezetését mérte!

V. Diskusszió:

Szövegesen értékelje a kapott mérési és számítási eredményeket, ábrákat a következő szempontok felhasználásával. Az itt felsorolt kérdésekre adott válaszait beleszőheti a görbék elemzésébe is, de mindenképpen térjen ki az alábbi szempontokra!

- Mekkora különbséget talált az azonos koncentrációjú erős ill. gyenge sav vezetése között? Azonos jellegű titrálási görbét kapott-e, ha mindkét oldatot NaOH-oldattal reagáltatta? Melyik esetben tudta pontosabban megállapítani a végpontot? Miért?
- Azonos jellegű titrálási görbét kapott-e, ha mindkét oldatot NH₃-oldattal reagáltatta? Ha nem, milyen eltérést tapasztalt? Melyik esetben tudta pontosabban megállapítani a végpontot?
- A NaOH-oldat titrálásakor melyik mérőoldattal (erős vagy a gyenge savval) kapott határozottabb töréspontot a titrálási görbéken? Miért?
- Az NH₃-oldat titrálásakor melyik mérőoldattal (erős vagy a gyenge savval) kapott határozottabb töréspontot a titrálási görbéken? Miért?
- A $c_{\text{NH}_3}^a$ avagy a $c_{\text{NH}_3}^b$ értékét véli pontosabbnak? Miért?
- Írja le a gyakorlat során észlelt, megjegyzésre méltónak talált, bármilyen jellegű tapasztalatait!
- Fogalmazza meg a gyakorlat, a mérés eredményességének javítására szolgáló javaslatait!

Függelék

114-1. táblázat: Néhány ion végtelen hígításhoz tartozó moláris fajlagos vezetése 25,00 °C hőmérsékleten

Kation	λ_+^0 (S cm ² mol ⁻¹)	Anion	λ_-^0 (S cm ² mol ⁻¹)
H ⁺	349,6	OH ⁻	199,1
NH ₄ ⁺	73,5	Cl ⁻	76,4
Na ⁺	50,1	CH ₃ COO ⁻	40,9

114-2. táblázat: A titrálások során lejátszódó reakciók egyenletei

Sorszám	Reakcióegyenlet
1a.	
1b.	
2a.	
2b.	
3.	
4.	

114-3. táblázat: NaOH-, illetve NH₃-oldat titrálása sósav-, és ecetsavoldattal

1a.		1b.		2a.		2b.	
V _{HCl} (cm ³)	G (S) [#]	V _{AcOH} (cm ³)	G (S) [#]	V _{HCl} (cm ³)	G (S) [#]	V _{AcOH} (cm ³)	G (S) [#]
0,00							
2,00							
18,00							
20,00							
c _{NaOH} =		c _{AcOH} =		c _{NH₃} ^a =		c _{NH₃} ^b =	

[#] A táblázatban szereplő G -t szükség esetén megadhatják mS, illetve μS egységben is, de akkor ezt tüntessék fel a táblázatban!

Ellenőrző kérdések

Elméleti kérdések:

1. Hogyan, milyen berendezéssel mérjük az elektrolitok vezetését? Miért használunk váltakozó áramot a mérés során?
2. A konduktometriás titrálások lényege, gyakorlati megvalósítása
3. Elemezze a konduktometriás titrálási görbe menetét abban az esetben, amikor sósavoldatot titrálunk NaOH-oldattal! Írja fel az ekvivalenciapontig lejátszódó reakció egyenletét is! Adja meg, milyen ionok vezetését méri a további mérőoldat adagolásakor!
4. Elemezze a konduktometriás titrálási görbe menetét abban az esetben, amikor sósavoldatot titrálunk NH_3 -oldattal! Írja fel az ekvivalenciapontig lejátszódó reakció egyenletét is! Adja meg, milyen ionok vezetését méri a további mérőoldat adagolásakor!
5. Elemezze a konduktometriás titrálási görbe menetét abban az esetben, amikor ecetsavoldatot titrálunk NaOH-oldattal! Írja fel az ekvivalenciapontig lejátszódó reakció egyenletét is! Adja meg, milyen ionok vezetését méri a további mérőoldat adagolásakor!
6. Elemezze a konduktometriás titrálási görbe menetét abban az esetben, amikor ecetsavoldatot titrálunk NH_3 -oldattal! Írja fel az ekvivalenciapontig lejátszódó reakció egyenletét is! Adja meg, milyen ionok vezetését méri a további mérőoldat adagolásakor!

Számítási feladatok:

1. Mennyi a koncentrációja annak az ecetsavoldatnak, melynek 100 cm^3 -ét $12,5 \text{ cm}^3$ $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú NaOH-oldat semlegesít? Számolja ki az ekvivalenciapontban a semlegesítés során képződő só koncentrációját!
2. Egy adott koncentrációjú sósavoldat 45 cm^3 -ét 250 cm^3 -re hígítottuk. Kivettünk az oldatból 100 cm^3 -t, melyet $11,0 \text{ cm}^3$ $0,200 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú NaOH-oldattal semlegesítettünk. Számítsuk ki a sósavoldat hígítás előtti koncentrációját!
3. $100,0 \text{ cm}^3$ sósavoldatot konduktometriásan titrálunk NaOH-oldattal. A semlegesítéshez 13 cm^3 $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú NaOH-oldat szükséges. Hány cm^3 sósavoldatot kell felhasználni 350 cm^3 $0,0030 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú sósavoldat elkészítéséhez?

115. Reakció időbeli követése (Hidrogén-peroxid katalitikus bomlásának tanulmányozása gázvolumetrián)

Feladat: A hidrogén-peroxid katalitikus bomlásának tanulmányozása gázvolumetrián három különböző koncentrációjú FeCl_3 -oldatban. A gázfejlődés időbeli követésével meghatározandó a hidrogén-peroxid-oldat koncentrációja, a bomlás sebessége, és annak a Fe-katalizátor koncentrációjától való függése.

Elméleti alapok

A gázvolumetria gázok térfogatmérésén alapuló analitikai módszer. Alapjai a jelen jegyzet „105. Gázvolumetria” című fejezetében olvashatóak, így ezekre ismételtelen nem térünk ki. A technika alkalmazható a reakciók kinetikájának tanulmányozására is (pl. a sejtlegzést is ilyen módszerrel vizsgálták).

A hidrogén-peroxid bomlásakor O_2 szabadul fel:



A reakció szobahőmérsékleten igen lassú, de sok anyag gyorsítja a bomlást. Leghatékonyabban kataláz enzim jelenlétében megy végbe a folyamat. Jelentős sebességnövekedést okoznak bizonyos fémionok pl. a gyakorlat során használt Fe^{3+} is.

A katalizátorok olyan anyagok, amelyek koncentrációja a sebességi egyenletben magasabb hatványon szerepel, mint amennyi a sztöchiometriai együtthatója a reakcióegyenletben. Ez az esetek többségében azt jelenti, hogy a katalizátor nem is szerepel a reakcióegyenletben (kivéve néhány speciális esetet, pl. autokatalízis, sajátkatalízis).

A katalizátorok a sebességnövelő hatásukat általában kétféleképpen fejthetik ki: 1) csökkentik a hatásos ütközéshez szükséges energiát (*kisebb aktiválási energiájú reakcióutat nyitnak meg*), 2) elősegítik a reakció szempontjából kedvező sztérikus viszonyok kialakulását (*növelik az aktiválási entrópiát*). Vannak olyan anyagok, amelyek önmagukban nem gyorsítanak meg egy adott folyamatot, de növelik a folyamat katalizátorának sebességnövelő hatását. Ezek az anyagok az ún. *promotorok* (aktivátorok). Más anyagok viszont gátolhatják a katalizátorokat működésükben, ezáltal lassítják a katalizált folyamatot. Ezek az *inhibitorok*.

A hidrogén-peroxid katalitikus bomlásának sebessége egyenesen arányos a koncentrációjával valamint függ a katalizátor mennyiségétől is, azaz a bomlás általánosan elfogadott sebességi egyenlete:

$$v = k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{kat.}]^a \quad (115-2)$$

ahol v a reakció sebessége, k a sebességi állandó, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ a H_2O_2 -, $[\text{kat.}]$ pedig a katalizátor aktuális koncentrációja, a pedig az utóbbinak a rendűsége. Mivel a folyamat során a katalizátor koncentrációja nem változik, az állandó tagok összevonásával bevezethetünk egy látszólagos sebességi együtthatót (k') is:

$$k' = k \cdot [\text{kat.}]^a \quad (115-3)$$

Ezt figyelembe véve a bomlási reakció egy *pszeudo-elsőrendű* folyamatnak tekinthető, és leírására az elsőrendű kémiai reakciókra érvényes linearizált összefüggést alkalmazhatjuk:

$$\ln([\text{H}_2\text{O}_2]_0 - x) = \ln([\text{H}_2\text{O}_2]_0) - k' \cdot t \quad (115-4)$$

A (115-4) egyenletben $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ a hidrogén-peroxid kezdeti, míg x a t időpontig elbomlott koncentrációját jelenti. A k' látszólagos, *pszeudo-elsőrendű* sebességi együttható, amiből a katalizátor koncentrációjának ismeretében a valódi sebességi állandó is meghatározható a (115-3) egyenlet figyelembe vételével.

Mivel a teljes elbomlás során fejlődött oxigéngáz térfogata ($V_{\text{vég}}$) a hidrogén-peroxid kezdeti koncentrációjával ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0$), a t időpontig fejlődött gáz térfogata (V_t) pedig a t időpontig elbomlott hidrogén-peroxid koncentrációjával (x) arányos, így a (115-4) egyenlet a gáztérfogatokkal is felírható:

$$\ln(V_{\text{vég}} - V_t) = \ln(V_{\text{vég}}) - k' \cdot t \quad (115-5)$$

A feladat során a katalizátorra nézve legtöményebb oldatban kell különböző t időpontokban megmérni a fejlődött O_2 térfogatát. Az adatpárok ábrázolása egy telítési görbét eredményez, melynek vízszintes szakaszához tartozó térfogat ($V_{\text{vég}}$) megadja a hidrogén-peroxid teljes mennyiségének elbomlásából származó oxigéngáz térfogatát.

Ez alapján kiszámolható a bemért hidrogén-peroxid anyagmennyisége, abból pedig a hidrogén-peroxid-oldat koncentrációja (a számításokhoz a „105. Gázvolumetria” c. fejezet ad segítséget).

Minden t időponthoz tartozó V_t adatból kiszámítható a $\ln(V_{\text{vég}} - V_t)$, mely értékek az idő (t) függvényében ábrázolva egyenest határoznak meg. Ennek iránytangenséből az (115-5) egyenlet alapján grafikusán meghatározható a bomlás pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatója.

Kísérleti útmutató

I. Otthon előre elvégzendő feladat:

- I/1. Készítse el a függelékben bemutatott táblázatot, majd ugyanennek két további változatát. (Ezeket 115-2., ill. 115-3. táblázatként nevezheti el, és az abban szereplő y és c indexeit is a táblázat sorszámaival megegyezőre változtassa.) A két utóbbi táblázatot max. 10 sorosra tervezze, míg az első viszonylag sok adat befogadására is alkalmas legyen!
- I/2. Ismétlje át a „105. Gázvolumetria” c. fejezetet.
- I/3. Számolja ki, hogy hány cm^3 O_2 fejlődik $3,00 \text{ cm}^3$ 3,00 vegyes%-os H_2O_2 -oldatból $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ -on, ha a külső légnyomás 1,00 bar. (Bár a gázvoluméter zárófolyadéká Na_2SO_4 -ot is tartalmazó híg kénsavoldat, a számításnál tekintsen el az oldott anyagok jelenlététől, azaz a víz adott hőmérsékletre vonatkozó gőznyomás adataival számoljon, melyet a „105. Gázvolumetria” c. fejezet Függelékében, a 105-5. táblázatban talál meg)!

Szükséges anyagok, eszközök:

- ✓ H_2O_2 -oldat
- ✓ $0,050 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú FeCl_3 -oldat, mely HCl -ra nézve $0,010 \text{ mol/dm}^3$
- ✓ $0,010 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú HCl -oldat
- ✓ termosztálható, mágneses keverővel ellátott, reakcióedényhez csatlakoztatott gázvolumetriás készülék
- ✓ mágneses keverőbot
- ✓ pipetta
- ✓ műanyag fecskendő

II. Mérési feladat: A reakció időbeli követése gázvolumetriás módszerrel

- II/1. Kapcsolja be a termosztátot! Ellenőrizze, hogy a hőmérséklet $25\text{-}30 \text{ }^\circ\text{C}$ közé essen!
- II/2. Mérjen az előzetesen alaposan kitisztított, termosztált reakcióedénybe $y_1 = 10,0 \text{ cm}^3$ $c_1 = 0,05 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú FeCl_3 -oldatot!
- II/3. Csatlakoztassa a reakcióedényt a nátrium-szulfátos zárófolyadékot tartalmazó gázbürettához. A zárófolyadék szintjét a nívóedény mozgatásával úgy állítsa be, hogy az kezdetben a gázbüretta felső részén legyen. Ügyeljen arra, hogy a folyadékszint leolvasásakor a gázbüretta két ágában a folyadékszint azonos legyen (ilyenkor a belső térben lévő gáz nyomása megegyezik a külső légnyomással)! Jegyezze fel ezt a bürettaállást (V_0) a 115-1. táblázatba! Ezután a reakcióedényen lévő gumiszeptumon

- keresztül fecskendezzen be $2,0 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ -oldatot! Ennek hatására a gázbüretta állása $V_k = (V_0 + 2,0) \text{ cm}^3$ lesz.
- II/4. A befecskendezés után azonnal indítsa el a mágneses keverőt és a stopperórát, valamint olvassa le a gázbürettában lévő folyadék szintjét és jegyezze fel azt.
- II/5. A reakció elején, amíg a gázfejlődés gyors percenként, később 2-3 percenként, a 20. perctől kezdve ötpercenként olvassa le a zárófolyadék szintjét! Az adott időkhöz tartozó térfogatokat (V) írja be a 115-1. táblázatba! A mérést akkor tekintheti befejezettnek, ha a zárófolyadék szintje háromszori leolvasás után sem változik. A folyadékot vízlégszivattyú segítségével távolítsa el az edényből! A mosogatáshoz a reakcióterbe juttasson vizet, majd rövid keverés után azt is távolítsa el a vízlégszivattyúval. E műveletet a szükségesség mértékéig, de legalább egyszer ismételje meg!
- II/6. A gyakorlatvezető által megadott térfogatú (y_2) $0,050 \text{ mol/dm}^3 \text{ FeCl}_3$ -oldatot mérje be a gondosan kitisztított reakcióedénybe, és egészítse ki a folyadékot 10 cm^3 -re $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$ -oldattal (a sav a Fe^{3+} hidrolízisének visszaszorítását szolgálja, és koncentrációját – az összehasonlíthatóság érdekében – az előző kísérletben levővel azonosra kell állítani)! Végezze el a II/3-4. pontban írtakat azzal a különbséggel, hogy az adatokat a 115-2. táblázatba kell bejegyezni. A reakciót csak kb. 30 %-os konverzióig (azaz, amíg a fejlődött O_2 térfogata eléri a $V_{\text{vég}}$ értékének a harmadát) kell követni olyan gyakori leolvasással, hogy legalább 5-6 mérési pontja legyen!
- II/7. Az előző (II/6.) pontban írtakat ismételje meg a gyakorlatvezető által megadott térfogatú (y_3) $0,050 \text{ mol/dm}^3 \text{ FeCl}_3$ -oldattal. Az adatokat a 115-3. táblázatba rögzítse!
- II/8. A reakcióelegy eltávolítása után töltsön az edénybe (kb. $\frac{3}{4}$ -ig) EDTA-oldatot (EDTA = etilén-diamin-tetraacetát-dinátrium), és keverje néhány percig. Ez a vegyület stabil, jól oldódó komplexet képez Fe^{3+} -ionnal, így annak nyomai is eltávolíthatóak a reaktorból.
- II/9. Az EDTA-oldat kiszippantása után juttasson vizet a reakcióterbe, majd rövid keverés után azt is távolítsa el a vízlégszivattyúval. E műveletet legalább kétszer ismételje meg!

III. A mérési adatok feldolgozása:

- III/1. A 115-1. táblázat V értékeit ábrázolja az idő függvényében! A mérési pontokat kösse össze ívelt vonallal! Állapítsa meg a telítési görbe vízszintes szakaszához tartozó térfogatot (V^*)! Vegye figyelembe, hogy a függőleges tengelyen ábrázolt értékek a fejlődött O_2 térfogatán kívül a H_2O_2 -oldat térfogatát is tartalmazzák, ezért a hidrogén-peroxid teljes elbomlása során fejlődött oxigéngáz térfogatát a $V_{\text{vég}} = V^* - V_k$ összefüggés alapján számolja ki!
- III/2. Az oxigéngáz anyagmennyiségének ismeretében, számolja ki az elbomlott hidrogén-peroxid anyagmennyiségét! Számolja ki a H_2O_2 -oldat mol/dm^3 -ben kifejezett koncentrációját!

- III/3. A 115-1. táblázat első hat mérési adatából számolja ki az adott időkben fejlődött O_2 térfogatát (V_t) a leolvasott és a kezdeti térfogatok különbségét ($V - V_k$) képezve! Számítsa ki a $\ln(V_{\text{vég}} - V_t)$ értékeket, és ábrázolja azokat az idő függvényében!
- III/4. A III/3. pontban leírt műveleteket végezze el a 115-2. és 115-3. táblázat megfelelő adataival is! (Hasznos, ha mindhárom egyenes ugyanazon az ábrán van, de gondoskodjon az egyeneseket meghatározó pontok elkülönítéséről! Használjon eltérő színt, vagy eltérő szimbólumot!)
- III/5. Számolja ki az egyenesek meredekségeit és abból a látszólagos sebességi állandókat (k')! Az utóbbiakat ábrázolja a $FeCl_3$ koncentrációjának függvényében, és határozza meg a (115-3) egyenlet alapján a k -t!

V. Diskusszió:

Szövegesen értékelje a kapott mérési és számítási eredményeket a következő, ajánlott szempontok felhasználásával:

- Tapasztalt-e különbséget a gázfejlődés sebességében a különböző koncentrációjú $FeCl_3$ -oldatokban? Hasonlítsa össze a sebességi együtthatókat!
- Kimondható-e a mérései alapján, hogy a bomlás sebessége egyenesen arányos a $FeCl_3$ koncentrációjával?
- A három egyenes „elvileg” azonos pontból ($\ln(V_{\text{vég}})$) indul. Mi a tapasztalata, és mivel magyarázza az esetleges eltérést? Lehet-e ezen a ponton túlmenően másik közös pontjuk az egyeneseknek? A véleményét indokolja!
- A köznapi életben leggyakrabban a fodrásműhelyekben találkozhatunk a hajszőkítésre is alkalmazható H_2O_2 -oldattal. Talán ott is feltűnt már, hogy ezt a vegyszert kizárólag műanyag- és nem üvegedényben tárolják. Magyarázza el ennek az okát!

Függelék

115-1. táblázat:[#] A gázfejlődés időbeli követése ($c_1 = 0,050 \text{ mol/dm}^3$ FeCl₃-oldat)

$$y_1 = \dots\dots\dots \text{ cm}^3; c_1 = \dots\dots\dots \text{ mol/dm}^3$$

$$T = \dots\dots\dots \text{ }^\circ\text{C}$$

$$V_0 = \dots\dots\dots \text{ cm}^3$$

$$V_k = \dots\dots\dots \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{vég}} = \dots\dots\dots \text{ cm}^3$$

t (perc)	V (leolvasott) (cm ³)	V _t = V – V _k (cm ³)	V _{vég} – V _t (cm ³)	ln(V _{vég} – V _t)
0,0	V _k =	0,00	V _{vég}	ln(V _{vég})
2,0				
Az 1. mérésorozatnál állandó térfogatig kell folytatni a leolvasást, míg a 2. és 3. mérésnél csak kb. 30 %-os konverzióig (min. 5-6 mérési pont).				

[#] A **115-2. és 115-3. táblázat** ezzel formailag megegyező, de y_2 és $y_3 < 10,0 \text{ cm}^3$ (ezeket az értékeket a gyakorlatvezető adja meg), így c_2 és $c_3 < 0,050 \text{ mol/dm}^3$ FeCl₃-oldat.

Ellenőrző kérdések

Elméleti kérdések:

1. A gázvolumetria lényege, használhatóságának területei.
2. A gázbüretta felépítése. A gázfejlődéssel vagy gázfogyással járó reakciók követésének legfontosabb problémái.
3. A hidrogén-peroxid bomlásának reakcióegyenlete, katalitikus bomlásának sebességi egyenlete és reakciómechanizmusai.
4. Katalizátorok fogalma, sebességnövelő hatásuk értelmezése.

Számítási feladatok:

1. Egy gázbürettában 25,0 °C-on meghatározott gáz térfogata 55,0 cm³. A külső légnyomás 730 Hgmm. Számolja ki a gáz anyagmennyiségét, ha a zárófolyadékként használt vizes oldat tenziója az adott hőmérsékleten 24,0 torr!
2. Milyen töménységű az a hidrogén-peroxid-oldat, amelynek 8,00 cm³-éből 1,5·10⁻³ mol oxigéngáz fejlődik?
3. Egy elsőrendű kémiai reakció során a kiindulási anyag 70 %-a alakul át 15 perc alatt. Számolja ki a folyamat sebességi állandóját!

116. Pufferhatás vizsgálata (Ecetsav – nátrium-acetát rendszer pufferkapacitása)

Feladat: Az ecetsav savi disszociációs állandójának meghatározása pH-potenciometrikus titrálási görbéje alapján. Azonos koncentrációjú ecetsav-, Na-acetát, ill. ezeket különböző arányban tartalmazó pufferoldatok pH-jának mérése azonos mennyiségű (i) HCl- és (ii) NaOH-oldat hozzáadása esetén.

Elméleti alapok

A pufferek olyan oldatok, melyek képesek mérsékelni az oldathoz adott erős sav illetve erős bázis okozta pH-változást. Ha pl. 1,0 dm³ tiszta vízhez 0,0100 mol HCl-oldatot adunk, a pH jelentősen, öt egységgel változik (pH = 7,00 → 2,00). Megfelelő puffert választva elérhető, hogy annak 1,0 dm³-éhez ugyanilyen mennyiségű sósavat adva a pH csökkenése csak 0,10 legyen.

A biológiai folyamatok szempontjából a pH állandósága igen fontos: pl. a vér akkor szállítja leghatékonyabban az oxigént, ha a pH = 7,4. Az optimális pH-tól való néhány tizednyi eltérés akár a funkció megszűnéséhez vezethet. Táplálékaink köréből is választhatunk példát: a mesterségesen előállított citromlevek citromsav mellett Na-citrátot is tartalmaznak, hogy az ital savassága a kívánt érték legyen.

Általánosítva a citromlé példáját: a pufferek gyenge savat és annak konjugált bázisát avagy gyenge bázist és annak konjugált savját tartalmazzák. Tétélezzünk fel egy olyan oldatot, amely ugyanolyan koncentrációban tartalmazza a gyenge savat (HA') illetve annak konjugált bázisát (A^{'-})! Amennyiben erős savat adunk a pufferhez, annak kationja reagál a bázissal (vegyük észre, hogy ennek a folyamatnak a megfordítottjával már találkoztunk a 106. gyakorlat során is):



Erős bázis (OH⁻) hozzáadásakor a puffer savi összetevője (HA') reagál:



azaz a puffer mind a H⁺, mind a OH⁻ hatását képes tompítani.

A puffereknek két fontos jellemzője van: a pH és a pufferkapacitás. E két paraméter ismeretében meg tudjuk mondani, hogy milyen összetevőket, milyen arányban alkalmazzunk egy bizonyos pH-jú oldat elkészítéséhez, ill. az oldat milyen mennyiségű sav vagy bázis hatását képes még mérsékelni.

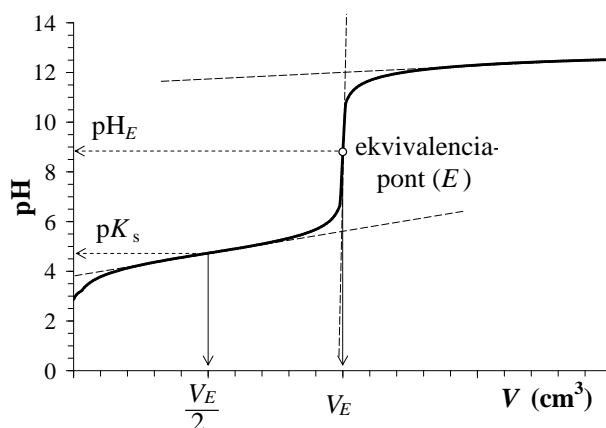
Általános szabály az, hogy olyan konjugált sav-bázis párt kell választani, melynek savi disszociációs állandója közel megegyező a kívánt oxóniumion-koncentrációval. A savi disszociációs állandó pH-potenciometrikus titrálással határozható meg. Az *ecetsav disszociációs állandójának meghatározásához elengedhetetlen a „106. Sav-bázis titrálás” c. gyakorlat átisméltése!* Annak a gyakorlatnak a bevezetőjében már ismertettük a gyenge sav erős bázissal való titrálásakor lejátszódó folyamatokat, valamint a pufferoldatok pH-jának kiszámítására alkalmas *Henderson–Hasselbach-egyenlet* (106-9, ill. 116-5) levezetését is.

A gyenge sav disszociációs állandója megegyezik az oldat oxóniumion-koncentrációjával, amennyiben a sav felét semlegesítjük:



Másképpen: amikor $[\text{A}'^-] = [\text{HA}']$, akkor az oldat pH-ja megegyezik a savi disszociációs állandó tízes alapú negatív logaritmusával ($\text{p}K_s$).

Az 50 %-os titráltság a titrálási görbe inflexiós pontja vagy ekvivalenciapontja alapján meghatározható meg (116-1. ábra).



116-1. ábra: Gyenge sav (ecetsav) pH-metriás titrálási görbéje

Mind a titrálási görbe alakja, mind az ekvivalenciapont pH-ja függ a gyenge sav erősségétől és koncentrációjától, valamint a titrálás során a titráló oldat okozta térfogatváltozástól. Utóbbi hatását a koncentráció- és térfogatviszonyok megfelelő megválasztásával csökkenthetjük. Ez általában úgy történik, hogy a titráló oldat töménységének növelésével, ill. a titrált oldat térfogatának növelésével a fogyás okozta térfogatnövekedést 10 % alá csökkentjük.

Pontosabb a $\text{p}K_s$ meghatározása, ha azt nemcsak a titrálási görbe egy pontjából ($V_E/2$), hanem az 50 %-os titráltsági fok környékéről vett több pontból számoljuk ki, és a kapott

értékeket átlagoljuk. Mivel a még nem semlegesített sav koncentrációja ($V_E - V$)-vel, a semlegesítés során keletkezett acetátionok koncentrációja V -vel arányos, ezért:

$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_V \cdot V}{V_E - V} \quad (116-4)$$

ahol V az adott ponthoz tartozó fogyás, $[\text{H}_3\text{O}^+]_V$ pedig a V mérőoldat hozzáadásakor mért pH-ból számolható.

A *Henderson–Hasselbach-egyenlet* alapján a savi disszociációs állandó mellett a pufferalkotók koncentrációinak aránya határozza meg a pufferoldatok pH-it:

$$\text{pH} = \text{p}K_s + \lg \frac{[\text{gyenge sav konjugált bázisa}]}{[\text{gyenge sav}]} \quad (116-5)$$

Bár a (116-5) egyenlet szerint a koncentrációk abszolút értékeinek nincs jelentősége, de ezek az értékek is fontosak a *pufferkapacitás* szempontjából. Ezen a fogalmon az $1,00 \text{ mol/dm}^3$ egyértékű erős sav (pl. HCl) vagy erős bázis (pl. NaOH) azon térfogatát értjük, amelynek hatására $1,00 \text{ dm}^3$ puffer pH-ja $1,00$ egységgel megváltozik.

Kísérleti útmutató

I. Otthon előre elvégzendő feladat:

- I/1. Ismételje át a jelen jegyzet „106. Sav-bázis titrálás” c. gyakorlata alapján a pH-mérés elvi és gyakorlati tudnivalóit, valamint a titrálási görbék jellemzőit!
- I/2. Készítse el a táblázatokat, és a 116-3., valamint a 116-4. sorszámúba írja be az első három sor „számított” értékeit! *A részletes számítások szerepeljenek a jegyzőkönyvében!*

Szükséges anyagok, eszközök:

- ✓ 0,1 mol/dm³-es ecetsavoldat
- ✓ 0,1 mol/dm³-es Na-acetát-oldat
- ✓ 1 mol/dm³-es HCl-oldat
- ✓ 1 mol/dm³-es NaOH-oldat
- ✓ 2 db 50 cm³-es buretta
- ✓ 10 cm³-es pipetta
- ✓ 5 cm³-es pipetta
- ✓ 1 cm³-es pipetta
- ✓ 100 cm³-es mérőlombik
- ✓ 25 cm³-es mérőlombik
- ✓ 4 db 200 cm³-es főzőpohár
- ✓ 2 db burettafogó
- ✓ Bunsen-állvány
- ✓ mágneses keverő
- ✓ mágneses keverőttest
- ✓ pH-mérő üvegelektóddal

II. Mérési feladat: pH-potenciometriás titrálás

- II/1. Készítsen a kiadott 0,100 mol/dm³-es ecetsavoldatból 100,0 cm³ 0,0100 mol/dm³-es oldatot, és öntse azt (lehetőség szerint maradéktalanul!) egy 200 cm³-es főzőpohárba!
- II/2. Készítsen a kiadott pontos koncentrációjú (kb. 1 mol/dm³) NaOH-oldatból 25,0 cm³ tízszeresére hígított oldatot, és tölts fel ezzel az egyik burettát!
- II/3. Mérje meg az ecetsavoldat pH-ját! Tegyen az oldatba mágneses keverőbotot és lassú, egyenletes keverés mellett adagoljon hozzá a burettából 1,0 cm³-enként kb. 15 cm³ NaOH-oldatot. A lúgoldat hozzáadása után minden esetben várjon néhány másodpercet,

majd mérje meg a titrált oldat pH-ját. A hozzáadott NaOH-térfogatokat és a mért pH-kat jegyezze fel a Függelék 116-1. táblázatába.

- II/4. Öblítse ki a bürettát előbb vízzel, majd a CH_3COONa -oldat kis részletével! Öblítés után tölts fel a bürettát a $0,10 \text{ mol/dm}^3$ -es Na-acetát-oldattal!

III. Mérési feladat: Pufferhatás vizsgálata

- III/1. Tölts fel a másik bürettát a kiadott $0,10 \text{ mol/dm}^3$ -es ecetsavoldattal, és mérje be a 116-3. táblázat szerinti oldatokat egy-egy főzőpohárba! Az utolsó sorban lévő „y” értéket a gyakorlatvezető adja meg a foglalkozás megkezdésekor.
- III/2. Mérje meg az oldatok pH-it (pH_1), és az eredményeket írja be a 116-3. táblázatba! Keverés mellett adjon valamennyi oldathoz $1,0\text{-}1,0 \text{ cm}^3$ $1,00 \text{ mol/dm}^3$ -es HCl-oldatot, és újból mérje meg az oldatok pH-ját (pH_1')! Az eredményeket rögzítse a 116-3. táblázat megfelelő sorában!
- III/3. Állítsa össze ismét az III/1. pontban írt oldatokat! Mérje meg pH-jukat (pH_2), és az eredményeket írja be a 116-4. táblázatba! Keverés mellett adjon valamennyi oldathoz $1,0\text{-}1,0 \text{ cm}^3$ $1,00 \text{ mol/dm}^3$ -es NaOH-oldatot, és újból mérje meg az oldatok pH-ját (pH_2')! Az eredményeket rögzítse a 116-2. táblázat megfelelő sorában!

IV. A mérési eredmények értékelése:

- IV/1. Írja fel az ecetsav és a nátrium-hidroxid között végbemenő reakció sztöchiometriai egyenletét.
- IV/2. Ábrázolja mm-papíron az ecetsav potenciometrikus titrálásakor mért pH-értékeket a hozzáadott NaOH térfogata függvényében..
- IV/3. Állapítsa meg az ekvivalenciapont pH-ját és a NaOH ehhez tartozó V_E térfogatát a 116-1. ábrán látható módon: Vonalzóval illesszen három egyenest a titrálási görbe két, közel egyenes szakaszára. Ezután illesszen egyenest a görbe közel függőleges szakaszára is. A vízszintes egyenesek és a függőleges egyenes metszéspontjaihoz tartozó pH-értékek átlagolásával az ekvivalenciapont pH-értéke, a fogyásértékek átlagolásával az ekvivalenciaponthoz tartozó fogyás adható meg.
- IV/4. Számítsa ki V_E és a NaOH-oldat pontos koncentrációjának ismeretében az ecetsavoldat pontos koncentrációját, és írja be a 116-1. táblázatba.
- IV/5. A titrálási görbe $V_E/2$ valamint e pont körüli tartomány további 3 pontja alapján, a (116-4) egyenlet felhasználásával számolja ki az ecetsav disszociációs állandóját. Átlagolja a kapott értékeket!

- IV/6. Írja fel a Na-acetát és a sósav, valamint az ecetsav és NaOH között lejátszódó reakció egyenletét!
- IV/7. A 116-3. táblázatba feljegyzett titrálási eredmények alapján képezze a $\Delta\text{pH}_1 = \text{pH}_1' - \text{pH}_1$ értékeket, és jegyezze fel azokat a 116-3. táblázatba! Hasonlóképpen számolja ki a 116-4. táblázat ΔpH_2 értékeit is!
- IV/7. Számolja ki a gyakorlatvezető által megadott összetételű puffer, azaz a 116-3. és 116-4. táblázat „számított” pH , pH_1' , pH_2' , ΔpH_1 és ΔpH_2 értékeit! *A gyakorlat csak akkor fogadható el, ha ezek a számítások szerepelnek a jegyzőkönyvben.*

V. Diskusszió:

Szövegesen értékelje a kapott mérési és számítási eredményeket, ábrákat a következő, ajánlott szempontok felhasználásával:

- Jellemezze a titrálási görbét: milyen szakaszai különíthetők el, és milyen folyamatok játszódnak le az egyes szakaszokban?
- Mérései alapján igazolódott-e, hogy a kiadott ecetsavoldat koncentrációja $0,100 \text{ mol/dm}^3$?
- Hasonlítsa össze a 116-2. táblázatban feltüntetett savi disszociációs állandókat! Milyen mértékű az eltérés az értékek között? Milyen mértékű az eltérés az irodalmi értékhez képest?
- Ha fenolftalein és metilnarancs indikátor is rendelkezésére állna, melyiket választaná az ecetsav NaOH-dal való titrálásakor végpontjelzésre? Válasza indoklásához használja a 106-os gyakorlat 106-1. táblázatát.
- Hasonlítsa össze a 116-3. és 116-4. táblázat számított és a mért értékeiket! Van-e jelentős eltérés közöttük? Ha van, mivel magyarázható?
- Hasonlítsa össze a 116-3. táblázat pH_1 értékeit, és értelmezze az adatokat!
- Magyarázza el, hogy milyen hatást gyakorolt az oldatokhoz adott HCl-oldat! Melyik esetben volt a legnagyobb a változás és miért?
- Magyarázza el, hogy milyen hatást gyakorolt az oldatokhoz adott NaOH-oldat! Melyik esetben volt a legnagyobb a változás és miért?
- Az ugyanarra a pufferre vonatkozó ΔpH_1 és ΔpH_2 értékei azonosak-e vagy sem? Válaszához fűzzön magyarázatot!
- Mérései alapján van-e különbség a puffer pH -jában, ha a puffer összetevőit azonos ($[\text{bázis}]/[\text{sav}] = 1,00$) vagy attól eltérő arányban ($[\text{bázis}]/[\text{sav}] \neq 1,00$) keverjük össze? Véleményét indokolja!
- Azonos mértékű-e a pH -változás, ha mindkét oldathoz ugyanannyi mól HCl-t adunk? Ha különbség van, akkor az hogyan magyarázható? Ugyanezek a következtetések vonhatók le akkor is, ha a HCl helyett ugyanannyi mól NaOH-t adagolunk a pufferekhez? Véleményét indokolja!

Függelék

116-1. táblázat: Az ecetsavoldat pH-potenciometriás titrálása

$V_{\text{NaOH}} \text{ (cm}^3\text{)}$	pH
0,00	
1,00	
2,00	
3,00	
4,00	
15,00	
$V_E = \dots\dots\dots$	$c_{\text{ecetsav}} = \dots\dots\dots$

116-2. táblázat: Az ecetsavoldat savi disszociációs állandója

$V \text{ (cm}^3\text{)}$	pH	K_s
$V_E/2 =$		
$V_E = \dots\dots\dots$	$K_s(\text{átlag}) = \dots\dots\dots$	

116-3. táblázat: Ecetsav, Na-acetát és pufferoldat pH-változásának vizsgálata HCl hatására
($c_{\text{HCl}} = 1,00 \text{ mol/dm}^3$)

		pH ₁	pH ₁ ' (1,0 cm ³ HCl hozzáadása után)	ΔpH ₁
100 cm ³ 0,10 M ecetsav	mért			
	számított			
100 cm ³ 0,10 M Na-acetát	mért			
	számított			
50 cm ³ 0,10 M ecetsav + 50 cm ³ 0,10 M Na-acetát	mért			
	számított			
y cm ³ 0,10 M ecetsav + (100 – y) cm ³ 0,10 M Na-acetát	mért			
	számított			

116-4. táblázat: Ecetsav, Na-acetát és pufferoldat pH-változásának vizsgálata NaOH hatására
($c_{\text{NaOH}} = 1,00 \text{ mol/dm}^3$)

		pH ₂	pH ₂ ' (1,0 cm ³ NaOH hozzáadása után)	ΔpH ₂
100 cm ³ 0,10 M ecetsav	mért			
	számított			
100 cm ³ 0,10 M Na-acetát	mért			
	számított			
50 cm ³ 0,10 M ecetsav + 50 cm ³ 0,10 M Na-acetát	mért			
	számított			
y cm ³ 0,10 M ecetsav + (100 – y) cm ³ 0,10 M Na-acetát	mért			
	számított			

Ellenőrző kérdések

Elméleti kérdések:

1. A pH fogalma és meghatározásának problémái.
2. Rajzolja le a kombinált üvegelektrodát, és ismertesse működését!
3. Mi a sav-bázis titrálás lényege? Mit tekintünk a titrálás végpontjának vagy ekvivalenciapontnak? Milyen végpont jelzési módszereket ismer?
4. Gyenge sav pH-metriás titrálási görbájének elemzése.
5. Sav-bázis pufferek fogalma. Írja fel a *Henderson–Hasselbach-egyenletet*, és ismertesse, hogy milyen megfontolásokon keresztül juthatunk el ehhez az összefüggéshez!

Számítási feladatok:

1. Számolja ki a $2,3 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ analitikai koncentrációjú ecetsavoldat pH-ját? ($K_s = 1,86 \cdot 10^{-5}$).
2. Mennyi annak a gyenge savnak a mol/dm³-ben kifejezett analitikai koncentrációja, melynek disszociációs állandója $2,9 \cdot 10^{-6}$, pH-ja pedig 2,95?
3. Mennyi lesz annak a puffernek a pH-ja, amely 100,0 cm³ 0,100 M-os ecetsavból és 50,0 cm³ 0,200 M-os nátrium-acetát-oldatból készült. Az ecetsav savi disszociációs állandója: $1,86 \cdot 10^{-5}$ mol dm⁻³.
4. Milyen arányban kell összekeverni a 0,10 M-os ecetsavat és a 0,10 M-os nátrium-acetát-oldatot, hogy a puffer pH-ja 4,9 legyen? Az ecetsav savi disszociációs állandója: $1,86 \cdot 10^{-5}$ mol dm⁻³.

117. A korrózió elektrokémiai vizsgálata (Fémek oldódása savakban)

Feladat: A gyakorlat során réz és cink sósavval való reakcióját vizsgáljuk a gázfejlődés mértéke és az oldódás következtében fellépő tömegvesztés alapján. A cink oldódását úgy is tanulmányozzuk, hogy Cu-, valamint Pt-drótot érintünk hozzá.

Elméleti alapok

Közismert, hogy a vastárgyak előbb-utóbb maradandó károsodást szenvednek. Először csak vörösbarna foltok, majd hasonló színű egyre nagyobb összefüggő felületek jelennek meg rajtuk. Ez a folyamat mindaddig folytatódik, amíg az egész tárgy át nem alakul ilyen képződménnyé, azaz rozsdává. A jelenséget korróziónak hívjuk, melynek általánosabb megfogalmazása: egy olyan önmagától végbemenő, energia-felszabadulással járó folyamat, amely a szerkezeti anyag pusztulásához vezet. A környezet a tárgy felületéről kiinduló olyan kémiai vagy elektrokémiai változást idéz elő, mely alkalmatlanná teszi az anyagot a rendeltetés szerinti felhasználásra.

A fémek és ötvözetek korróziója vizes közegben mindig elektrokémiai folyamat, amelynek alapja a fém oldódása:



A spontán oldódás végbe mehet a talajnedvben vagy a fémre hullott csapadékban. Ez utóbbi tartalmazhat olyan vízben oldódó gázokat, melyek a kémhatást savassá teszik (savas esők). A korrózió feltételeinek kialakulásához az emberi tevékenység is jelentősen hozzájárul. A jégpáncél megszüntetése érdekében pl. gyakran sózzák az utakat, ami nemcsak az élővilág károsodásához vezet, de a jég elolvadásakor létrejövő tömény sóoldat kedvező közeg a korróziós folyamatokhoz is.

Az elektrolitikus korrózió nagyrészt *helyi (lokális) elemek* révén következik be. Helyi elemek keletkeznek pl. azért, hogy valamilyen szerkezeti elemen belül különböző fémek érintkeznek egymással. Ilyenkor a negatívabb standardpotenciálú fém anódként, a másik fém pedig katódként viselkedik, azaz lényegében egy galvánelem jön létre. Az anódfolyamat rendszerint fémoldódás (korrózió), míg a katódfolyamat valamilyen elektrokémiai redukciós folyamat (pl. vizes oldatban az oldott O₂ redukálódik, vagy savas oldatban H₂ fejlődik). Helyi elemek jönnek létre látszólag azonos minőségű fémtárgyak felületén is, ha a felület különböző helyein más a kémiai összetétel vagy a kristályszerkezet. A fémek felületének különböző megmunkálása, mechanikai igénybevétele, a felület egyes részein fennálló hőmérséklet-avagy a felületen lévő oldat összetételének különbségei (pl. az oldott oxigén mennyiségi különbségei) szintén helyi elemeket hoznak létre.

A helyi elemek méretük szerint lehetnek makro- vagy mikroelemek. A lokális elemek kialakulása jelentősen meggyorsítja a fémfelület korrózióját. A korrózió sebessége nagymértékben függ annak a felületnek a nagyságától, amelyet érint. Ha az oxidációs és redukciós párok elektródpotenciálja között nagy a különbség, akkor is gyors korrózió várható. A 117-1. táblázatban feltüntetett standard elektródpotenciálok irányadóak a korrózió bekövetkeztének megjelöléséhez (a gyakorlatban inkább a mesterséges tengervízben mért korróziópotenciálokat használják erre a célra).

117-1. táblázat: Néhány elem standard elektródpotenciálja (T= 298,15 K)

Elektródfolyamat	E^0 (V)
$\text{Pt}^{2+} + 2 e^- = \text{Pt}$	1,20
$\text{Hg}^{2+} + 2 e^- = \text{Hg}$	0,85
$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	0,80
$\text{Hg}_2^{2+} + 2 e^- = 2 \text{Hg}$	0,79
$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$	0,52
$\text{Cu}^{2+} + 2 e^- = \text{Cu}$	0,34
$2 \text{H}^+ + 2 e^- = \text{H}_2$	0,00
$\text{Fe}^{3+} + 3 e^- = \text{Fe}$	-0,04
$\text{Pb}^{2+} + 2 e^- = \text{Pb}$	-0,13
$\text{Sn}^{2+} + 2 e^- = \text{Sn}$	-0,14
$\text{Ni}^{2+} + 2 e^- = \text{Ni}$	-0,23
$\text{Fe}^{2+} + 2 e^- = \text{Fe}$	-0,44
$\text{Zn}^{2+} + 2 e^- = \text{Zn}$	-0,76
$\text{Al}^{3+} + 3 e^- = \text{Al}$	-1,66
$\text{Mg}^{2+} + 2 e^- = \text{Mg}$	-2,38
$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2,71

A **korrózió elleni védelemnek** számos módszerét dolgozták ki. A *felület bevonása* áthatolhatatlan védőréteggel (pl. festék, lakk, zsír, zománc, műanyag) megakadályozhatja az érintkezést a nedves levegővel. Sajnos ez a védelem csak addig hatásos, míg a bevonat ép.

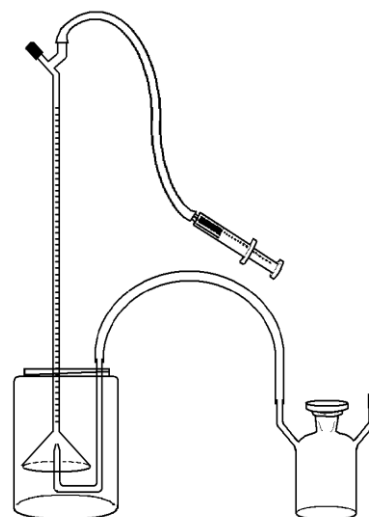
Sérülése esetén a víz és a levegő oxigénje bejut a fémfelületre és elindulhat a korrózió. A védőréteg felvitelének másik módja a *galvanizálás*. Ilyen módon vonják be pl. a vastárgyakat cinkkel, mely folyamatot horganyzásnak szokás nevezni. Ahogyan az a 117-1. táblázatban látható, a cink elektródpotenciálja negatívabb, mint a vasé, így a korróziója termodinamikailag kedvezőbb (ezzel szemben a bádógok ónrétegének sérülése a vas gyors korróziójához vezet). A horganyzott tárgyakkal további "önvédelmet" biztosít az, hogy a cink korróziója során hidratált oxidréteg képződik a felületen (ezért készítették régebben az esőcsatornákat ebből a fémből, de ma már egyre inkább műanyagokat használnak erre a célra is).

Néhány fénoxid kinetikusan inert abban az értelemben, hogy megtapadva a felületen elég széles pH-tartományban áthatolhatatlan réteget képez. Ezt *kinetikai védelemnek* vagy *passziválásnak* nevezzük. Ez az oka annak, hogy az alumínium levegőn inert fém, bár elektródpotenciálja nagy negatív érték.

Felhasználhatók a korrózió elleni védelemre mesterségesen létrehozott makroelemek is. E célból a védendő fém negatívabb potenciálú (olcsó) fémmel kötik össze, miáltal ez utóbbi egy makroelem anódjává válik és ennek korróziója következik be. Ez az ún. *katódos védelem*. A *külső áramforrással történő katódos védelem* esetén egy áramforrás szolgáltatja az elektronokat, megakadályozva, hogy a védendő fém oldódjon.

A korrózió és a korrózió sebessége különböző módszerekkel vizsgálható, ilyenek pl.:

- a fejlődött gáz mennyiségének mérése hidrogén-fejlődéssel járó korróziós folyamatok esetén;
- a korrodeált fém tömegvesztésének mérése (ha a korrózió termékei a felületről eltávolíthatók);
- a korrózió során bekövetkező tömegnövekedés mérése (ha a korrózió termékei a felületen megtapadnak);
- a felület optikai úton való megfigyelése (pl. mikroszkóp);
- a mechanikai tulajdonságok változásának követése;
- analitikai-elektroanalitikai módszerek (pl. gravimetria, a korróziós közeg fémion tartalmának mérése);
- elektrokémiai módszerek (Tafel-görbék extrapolációja, polarizációs ellenállás mérése).



117-1. ábra:
A berendezés képe

A gyakorlat során az első két módszert fogjuk alkalmazni. A gázvolumetriás mérések alapjait már a „105. Gázvolumetria” c. gyakorlat során megismerhették, így azokra e helyen nem térünk ki. A kísérleti berendezés a 117-1. ábrán látható.

Kísérleti útmutató

I. Otthon előre elvégzendő feladat:

- I/1. Ismétlje át a „105. Gázvolumetria” című gyakorlatot, és elevenítse fel a nyomást kifejező mértékegységek (bar, Pa, torr, Hgcm, Hgmm) átváltását.
- I/2. Oldja meg a következő számolási feladatot (a részletes megoldás szerepeljen a jegyzőkönyvben!). Tekintsen egy olyan gázt, amelynek torrban kifejezett nyomásának számértéke megegyezik a gyakorlat végzésének dátumával (pl. ha a gyakorlatot valamely hónap 21-én végzi, akkor 21 torr nyomású gázra vonatkozik a feladat). Fejezze ki a gáz nyomását Pa egységben! A részletes átszámítást mellékelje, nem elegendő, ha csak valamilyen táblázatból vett szorzót alkalmaz (a higany sűrűsége: $13,546 \text{ g/cm}^3$).

Szükséges anyagok, eszközök:

- ✓ a 117-1. ábrán feltüntetett kísérleti berendezés
- ✓ meghajlított, műanyagból készült kanál
- ✓ gumigyűrű
- ✓ műanyagból készült csipesz
- ✓ mérőhenger
- ✓ Zn-granulátum (vagy lemez)
- ✓ Cu-drót
- ✓ Pt-lemez
- ✓ $1,0 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú HCl
- ✓ aceton

II. Mérési feladat: Réz oldódásának vizsgálata

- II/1. Állapítsa meg a laboratórium hőmérsékletét, és olvassa le a külső légnyomást a barométerről. Az eredményeket írja be a Függelék 117-2. táblázatának megfelelő helyeire! Öntsön a mérőhengerbe 50 cm^3 $1,0 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú sósavoldatot!
- II/2. Állítsa össze a 117-1. ábrán látható berendezést! Az oldalcsővel ellátott reakcióedény csiszolatos dugóját vékonyan zsírozza be, de csak a II/3. pontban leírt műveletek után dugja bele az edénybe (a mérőberendezés tömítését szolgálja a zsírozás)! A fordított módon befogott bürettában fecskendő segítségével szakaszosan növelje a víz szintjét mindaddig, míg az el nem éri a bürettacsaphoz legközelebbi beosztást. Ezt követően zárja el a büretta csapját.

- II/3. Helyezze a vörösrézről készült drótot a műanyag kanálból hajlított segédeszközbe, és tegye a csiszolatos edény aljára! Öntse rá a savat a mérőhengerből. A bezsírozott dugóval gyorsan zárja le a reakcióedényt! Jegyezze fel a 117-2. táblázat V_0^{Cu} sorába a csőben lévő víz állását. A leolvasással azonos időpontban indítsa el a stopperórát!
- II/4. Tíz perc múlva ismét jegyezze fel a folyadékszintet (V_v^{Cu}), és műanyag csipesszel gyorsan emelje ki a fémet tartalmazó segédeszközt (a savat ne öntse ki)! Figyelje meg, látható-e valamilyen változás a fém felületén!

III. Mérési feladat: Cink oldódásának vizsgálata

- III/1. A II. kísérlettel párhuzamosan a gyakorlathoz mellékelt Zn-darabot alaposan tisztítsa meg desztillált vízzel és kevés acetonnal, majd szárítsa meg! Analitikai mérleggel négy tizedesjegy pontossággal mérje meg a lemez tömegét (m_{Zn}), és az adatot írja be a 117-2. táblázatba!
- III/2. Helyezze a fémet a műanyag kanálból hajlított segédeszközbe, és tegye ismét azt a csiszolatos edény aljára. A bezsírozott dugóval gyorsan zárja le a reakcióedényt, és jegyezze fel a csőben lévő víz állását (V_0) $t = 0$ pontban. A leolvasással azonos időpontban indítsa el a stopperórát).
- III/3. Jegyezze fel, hogy mennyi idő szükséges 1-1 cm^3 gáz fejlődéséhez (azaz a folyadékszint 1-1 cm^3 -nyi csökkenéséhez), és a mérési adatokat írja a 117-2. táblázatba. Figyelje meg, mi történik a cinklemez felületén!
- III/4. Kb. 20 cm^3 gáz képződését követően vegye ki a csiszolatos dugót az edényből, és műanyag csipesszel gyorsan emelje ki a fémet tartalmazó segédeszközt! Desztillált vízzel alaposan öblítse le a Zn-et, szárítsa meg, és ismét mérje meg a tömegét (m_{Zn}').

IV. Mérési feladat: Réz hatása a cink korróziójának sebességére

- IV/1. A bürettában a víz szintjét állítsa ismét a bürettacsaphoz legközelebbi beosztáshoz.
- IV/2. Ismétlje meg a III. mérést úgy, hogy a cinkre helyezze rá az előző mérésnél használt vörösréz drótot (gumigyűrűvel rögzítse azt a meghajlított kanál szárához úgy, hogy a drót vége érintkezzen a cinkkel). Tekintve, hogy az előző mérésnél alkalmazott cinket használja, a kiindulási tömeg (m_{Zn}') ismert.
- IV/3. Állapítsa meg az 1-i cm^3 térfogatváltozásokhoz szükséges időket, és közben figyelje meg a két fém felületén végbemenő változást is!
- IV/4. Kb. 20 cm^3 gáz képződését követően vegye ki a csiszolatos dugót az edényből! Gyorsan emelje ki a segédeszközt, és alaposan öblítse le desztillált vízzel a kanalat és a fémekeket. Az utóbbiakat acetonnal is mossa meg, és a megszáritott Zn-darabnak mérje meg a tömegét (m_{Zn}'').

V. Mérési feladat: Platina hatása a cink korróziójának sebességére

- V/1. A bürettában a víz szintjét állítsa ismét a bürettacsaphoz legközelebbi beosztáshoz.
- V/2. Ismétlje meg az előző (IV.) mérést úgy, hogy a cinkre a rézdrót helyett egy Pt-lemezt helyezzen. Fontos, hogy a két fém érintkezzen egymással! Vegye figyelembe, hogy az előző mérésnél alkalmazott cinket használja, ezért a kiindulási tömeg (m_{Zn}) ismert.
- V/3. Az 1 cm³-nyi vízszint változásokhoz tartozó időpontokat írja a 117-2. táblázat jobb szélső oszlopaiba! Figyelje meg a két fém felületén végbemenő változást!
- V/4. Kb. 20 cm³ gáz képződését követően vegye ki a csiszolatot az edényből! Gyorsan emelje ki a segédeszközt, és alaposan öblítse le desztillált vízzel mind a kanalat, mind a fémeket! Az acetonnal is átmosott, megszáritott Zn-darab tömegét (m_{Zn}^*) mérje meg.

VI. A mérési adatok feldolgozása:

- VI/1. Állapítsa meg V_0^{Cu} és V_v^{Cu} összehasonlításával, hogy oldódott-e a vörösréz a savban. Tapasztalatát magyarázza meg a 117-1. táblázatban feltüntetett standard elektród-potenciálok alapján!
- VI/2. Írja fel a III-V. feladatok során lejátszódó kémiai folyamatokat!
- VI/3. Számolja ki a III-V. feladatokban mért tömegváltozásokat! Az eredményeket írja be a Függelék 117-3. táblázatába!
- VI/4. Tekintse úgy, hogy a tömeghiányok a Zn oldatba menését jellemzik, és ennek alapján számolja ki, hogy hány mol H₂-nek kellett volna fejlődnie a III-V. reakciókban. A számításokhoz használja az általános gáztörvényt:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (117-2)$$

ahol p a gáz nyomása Pa-ban, V a gáz térfogata m³-ben, n a gáz anyagmennyisége molban (a (117-1) egyenlet alapján a tömegvesztésből számolható), R az egyetemes gázállandó, T pedig a hőmérséklet K-ben. Az egyszerűsítés érdekében tekintsük a gázt ideálisnak, és a gáz hőmérsékletét vegyük azonosnak a szobahőmérséklettel. A gáz nyomását a barométerről leolvasott külső légnyomásból a „105. Gázvolumetria” c. gyakorlatnál leírt módon számolja ki (a szükséges adatokat a 105-5. táblázatában találja meg). Eredményeit rögzítse a Függelék 117-3. táblázatának $V_{\text{számolt}}$ oszlopába!

- VI/5. Ábrázolja a fejlődött gáz térfogatát (V_t) az idő (t) függvényében mindegyik kísérletben (adatait ugyanazon a papíron, de egymástól jól megkülönböztethetően tüntesse fel)!
- VI/6. Állapítsa meg van-e a görbéknek indukciós periódusa? (Indukciós periódusról akkor beszélünk, ha a gázfejlődés a kezdeti szakaszban lényegesen lassabb, mint a reakció előrehaladtával). Igenlő válasz esetén állapítsa meg a periódus hosszát is (a

gázfejlődési görbe töréspontjához tartozó idő), és írja be a 117-3. táblázat t_{ind} oszlopába!

- VI/7. Minden esetben állapítsa meg a gázfejlődés maximális sebességét az indukciós periódust követő, meredekebb szakaszhoz húzott egyenesek alapján (az egyenesek meredeksége adja meg a gázfejlődés sebességét, hiszen azt az időegység alatt bekövetkező térfogatváltozásként definiáljuk). Eredményeit írja be a a 117-3. táblázat v_{max} oszlopába!

VII. Diszkusszió:

Szövegesen értékelje a kapott mérési és számítási eredményeket a következő, ajánlott szempontok felhasználásával:

- Azonos-e a gázfejlődés maximális sebessége mindegyik kísérletben? Az eltéréseket mivel értelmezi?
- Ha észlelt indukciós periódust, akkor mi idézte azt elő? Azonos volt-e ezek hossza mindhárom esetben? Ha nem, mi indokolta a különbségeket?
- Tökéletesen tömített volt-e a rendszer? Az esetleges apró tömítetlenségek mekkora és milyen jellegű hibát okozhatnak?
- Azonos volt-e a t perc alatt bekövetkező tömegvesztés alapján számított térfogat ($V_{\text{számolt}}$) a mért V_t térfogattal? Melyik módszert tartja megbízhatóbbnak az oldódás követésére? Választását indokolja!

Függelék

117-2. táblázat: Fémek savban való oldása

($T = \dots\dots\dots$ °C, $p = \dots\dots\dots$ Hgmm)

Réz oldódása (II. Mérési feladat)			V_0^{Cu} (cm ³)			V_v^{Cu} (cm ³)					
Cink oldódása (III. Mérési feladat)			Réz hatása a cink korróziójának sebességére (IV. Mérési feladat)			Platina hatása a cink korróziójának sebességére (V. Mérési feladat)					
$m_{\text{Zn}} = \dots\dots\dots$ g			$m_{\text{Zn}}' = \dots\dots\dots$ g			$m_{\text{Zn}}'' = \dots\dots\dots$ g			$m_{\text{Zn}}^* = \dots\dots\dots$ g		
V (cm ³)	t (perc)	V_t (cm ³)	V (cm ³)	t (perc)	V_t (cm ³)	V (cm ³)	t (perc)	V_t (cm ³)			
V_0	0,0	0,0	V_0	0,0	0	V_0	0,0	0			
$V_0 - \Delta V$			$V_0 - \Delta V$			$V_0 - \Delta V$					
$V_0 - 2 \Delta V$			$V_0 - 2 \Delta V$			$V_0 - 2 \Delta V$					
$V_0 - 3 \Delta V$			$V_0 - 3 \Delta V$			$V_0 - 3 \Delta V$					

$\Delta V = 1 \text{ cm}^3$; $V_t = V_0 - V$

117-3. táblázat: A cink tömegváltozása valamint a H₂-fejlődés mértéke és sebessége

	Δm (g)	n (mol)	$V_{\text{számolt}}$ (cm ³)	$t_{\text{ind.}}$ (perc)	v_{max} (cm ³ /perc)
Cink oldódása (III. Mérési feladat)	$m_{\text{Zn}}' - m_{\text{Zn}} = \dots\dots$				
Réz hatása a cink korróziójának sebességére (IV. Mérési feladat)	$m_{\text{Zn}}'' - m_{\text{Zn}}' = \dots\dots$				
Platina hatása a cink korrózió- sebességére (V. Mérési feladat)	$m_{\text{Zn}}^* - m_{\text{Zn}}'' = \dots\dots$				

Ellenőrző kérdések

Elméleti kérdések:

1. A korrózió definíciója, korróziós folyamatok kialakulása.
2. A korrózió vizsgálatának módszerei.
3. A korrózió elleni védelem.
4. A gázvolumetria alapjai.

Számítási feladatok:

1. Egy 25,0 g tömegű ólomlemez ezüst-nitrát-oldatba merítünk. Egy idő múlva a lemez tömege 25,9 g lesz. Hány mól, ill. hány gramm ólom(II)-iont tartalmaz az oldat a reakció után, és hány grammal csökkent az oldat eredeti ezüstion-koncentrációja? ($M_{\text{Pb}} = 207,19 \text{ g/mol}$, $M_{\text{Ag}} = 107,87 \text{ g/mol}$)
2. Azonos tömegű ezüst- és rézlemez teszünk Au(III)-só oldatába. Mindkét lemezre 0,10-0,10 mol arany válik ki. Mennyivel változik a lemezek tömege? Mennyi a két aranyozott lemez tömegének különbsége? ($M_{\text{Au}} = 196,97 \text{ g/mol}$, $M_{\text{Ag}} = 107,87 \text{ g/mol}$, $M_{\text{Cu}} = 63,54 \text{ g/mol}$)
3. 0,327 g fémnek (M) sósavban való oldásakor 112 cm^3 normál állapotú H_2 gáz fejlődik. Számolja ki a fém atomtömegét, ha kloridjának képlete MCl_2 ?

118. Desztilláció

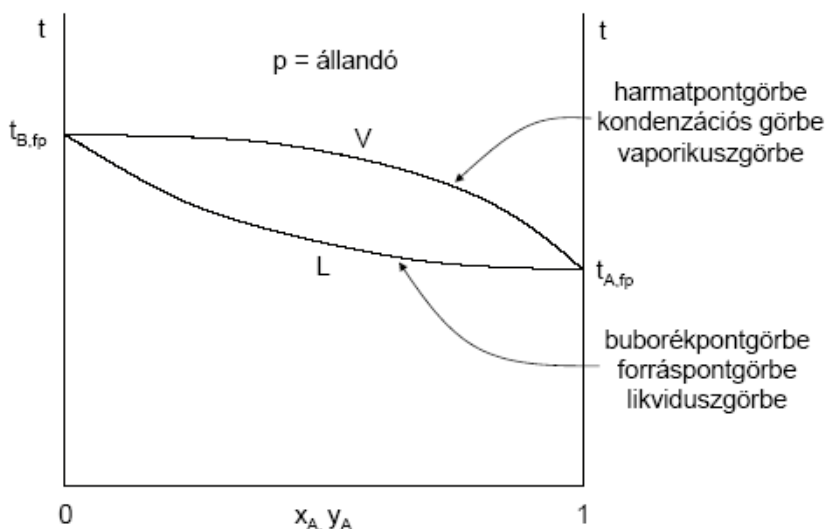
(Alkoholtartalom meghatározása alkohol – víz elegy desztillátumokban sűrűségmérés alapján)

Feladat: A gyakorlat célja alkohol-víz elegy frakcionált desztillációja, majd a frakciók összetételének a meghatározása sűrűségméréssel.

Elméleti alapok

Az iparban és a laboratóriumi gyakorlatban gyakran alkalmazott elválasztási művelet a lepárlás (desztilláció). Azon az elven alapul, hogy egy folyadékelegy és a vele egyensúlyban lévő gőzelegy összetétele (az azeotróp elegyek kivételével) eltérő. A folyamat során az elegyet melegítjük, majd az elpárolgott anyagot elvezetjük, és lehűtjük. A hőmérséklet csökkenésének hatására a gőz halmazállapota megváltozik (kondenzáció), és cseppek formájában összegyűjthető a desztillátum (párlatként is nevezzük).

Biner elegy gőz-folyadék egyensúlyát vizsgálva a Gibbs-féle fázistörvény alapján az összetétel, a nyomás, illetve a hőmérséklet közül kettőt szabadon választhatunk. Ha a nyomást rögzítjük, akkor feltérképezhetjük a hőmérséklet és a folyadék- valamint a gőzfázis összetételének a kapcsolatát (a 118-1. ábrán x_A és y_A az illékonyabb komponens móltörtje a folyadék-, illetve a gőzfázisban), azaz megszerkeszthetjük a forráspont-, illetve a harmatpont görbét.



118-1. ábra: Biner elegy állandó nyomáson mért hőmérséklet-összetétel diagramja

A köznapi életben is gyakran előforduló forráspont azt a hőmérsékletet jelenti, amelyen a folyadék (vagy elegy) gőznyomása eléri a külső légnyomást. Értéke tehát nemcsak a folyadék anyagi minőségétől, de a külső légnyomástól is függ.

A **118-1.** ábrán feltüntetett görbéknek nincsen szélsőértéke. Belátható, hogy az elegyek komponensei elvileg szétválaszthatók desztillálással. Amennyiben a görbéknek szélsőértékük van (ehhez a ponthoz tartozik az ún. azeotrópos összetétel, amikor az adott komponens móltörtje azonos a folyadék és gőzfázisban), a komponensek egyszerű desztillálással nem választhatók el.

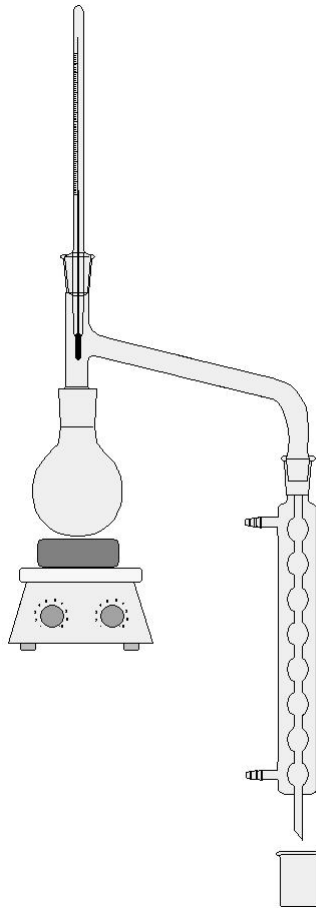
Vegyünk egy életközeli példát! Alkoholtartalmú italokat ősidők óta készítenek, de csak azóta beszélhetünk szeszgyártásról, mióta a lepárlást felfedezték (XII. század). A kiejedt cefre ui. az alkohol mellett sok vizet is tartalmaz. A tiszta alkohol 1 bar légnyomásnál 78,3 °C-on, míg a víz 100,0 °C-on forr. Ha alkoholtartalmú vizet desztillálunk, az elegyből viszonylagosan mindig nagyobb mennyiségű alkohol párolog át, mint víz. Ennek következtében a párlat gazdagabb lesz alkoholban, mint a desztillálásnak alávetett elegy.

A házi pálinkafőzésekben alkalmazott, klasszikus kétszeri, kisüsti eljárás első lépésében pl. a cefrét addig főzik, amíg belőle az összes szeszt gőz formájában ki nem űzik. A párlatot, melyet alszesznek vagy vodkának neveznek, a második lépcsőben ismét lepárolják (finomítják). A megindult pálinka először méregerős, azaz igen sok benne az alkohol. A desztillátum ismételt lepárlásával természetesen tovább növelhető az alkohol koncentrációja, de 97,4 térfogat% alkoholtartalom esetén elérjük az azeotróp összetételt. Lepárlással tehát legfeljebb ilyen töménységű szeszt készíthetünk, mert ez az azeotrópos víz-alkohol elegy alacsonyabb forráspontú, mint a tiszta alkohol.[#]

A pálinkafőzésnél a cél – értelemszerűen – az illékonyabb komponens hatékony kinyerése. A desztillálás segíthet pl. akkor is, amikor egy szennyezett oldószert akarunk megtisztítani a benne lévő, nálánál illékonyabb komponensről. Ilyenkor a desztillációs maradék tisztaságát kell elérni.

Laboratóriumi körülmények között természetesen nem a háztartásban fellelhető fazekakból, csövekből összeállított, hanem a **118-2.** ábrán feltüntetett készülékben tanulmányozzuk a víz-alkohol elegy desztillációját.

[#] Ez a csekély víztartalom általában semmi zavart nem okoz, de szükség lehet un. abszolút alkohol előállítására is. Laboratóriumban a 97%-os szeszt vízelvonó anyagokkal főzzük, majd a folyadékot újra lepároljuk. Nagy alkoholtömegek víztelenítésére azonban ez a módszer kevésbé jó, így ipari célokra inkább a benzollal történő ko-desztillációt alkalmazzák. Fontos tudni, hogy az abszolút alkohol nyomokban tartalmazhat benzolt, ami a szervezetbe kerülve súlyos károsodást okozhat!



118-2. ábra: A gyakorlat során használt desztilláló berendezés

Már a pálinkafőzés ismertetésénél is felmerült, hogy mind a desztillációs maradék, mind a párlat összetétele függvénye annak, hogy a desztilláció mely szakaszában vettük a mintát. A gyakorlat során azt vizsgáljuk, hogy ...

- a víz alkohol elegyek forráspontja hogyan változik a desztillálás előrehaladtával,
- a folyamat különböző időpontjaiban vett párlatokban mennyi van az illékonyabb komponensből.

Kísérleti útmutató

I. Otthon előre elvégzendő feladat:

- I/1. Ismételje át a piknométeres sűrűségmérés alapjait („101. Sűrűségmérés piknométerrel” c. gyakorlat), valamint a lineáris interpolálás módját („Általános tudnivalók” c. fejezet)!
- I/2. Tételezze fel, hogy egy olyan metanol-víz elegy van, melynek a tömeg%-ban megadott alkoholtartalma számértékileg azonos a gyakorlat végzésének dátumával. Ha pl. a naptár 13-át mutat, akkor a 118-3a. táblázat 12,0, illetve 14,0 alkohol tömeg%-hoz tartozó sűrűségei alapján lineáris interpolálással számolja ki, hogy mennyi lesz a 13,0 alkohol tömeg%-os elegy sűrűsége. Eredményét hasonlítsa össze a tényleges sűrűségadattal (a 118-3a. táblázatban a 13,0 % alkoholtartalomhoz tartozó sűrűséggel), és véleményezze az interpolálás jóságát!

Szükséges anyagok, eszközök:

- ✓ főzőpoharak (6 db)
- ✓ tölcsér
- ✓ desztilláló készülék (ld.: 118-2. ábra)
- ✓ piknométer
- ✓ alkohol-víz elegy
- ✓ horzsakő
- ✓ mérőhenger

II. Mérési feladat: Alkohol-víz elegy desztillációja

- II/1. A munka megkezdésekor 1-6 sorszámokkal lásson el hat főzőpoharat, majd táramérlegesen mérje le a tömegüket, és az adatokat írja be a 118-2. táblázatba!
- II/2. Állítsa össze a 118-2. ábrán látható desztilláló készüléket!
- II/3. Mérje meg az üres mérőhenger tömegét, töltsön bele 150 cm^3 alkohol-víz elegyet majd ismét mérje meg. Az adatokat írja be a 118-2. táblázat (0) jelzésű sorába. Tölcséren keresztül töltsen a 150 cm^3 alkohol-víz elegyet a forraló edénybe (használjon tölcsért, hogy ne kerüljön az oldalsőbe folyadék). A forrás megkönnyítésére dobjon a lombikba horzsakövet. A hőmérőt úgy helyezze a lombikba, hogy a higanyzsák az oldalsővel egy magasságban legyen. A golyóshűtő alá tegyen egy főzőpoharat! Nyissa meg a vízcsapot, hogy a hűtőben áramolhassék (ellenáram!) a víz. Kapcsolja be a fűtést!
- II/4. Olvassa le a hőmérsékletet az első csepp lecseppenésekor, majd $\sim 20\text{ cm}^3$ párlat összegyűjtésekor is! Az adatokat jegyezze fel a 118-1. táblázatba. Cserélje ki a főzőpoharat a következő sorszámúra!

- II/5. Ismétlje meg a II/4. pontban leírt lépéseket még öt alkalommal! A megfelelő számú (6) frakció sikeres vételezése után kapcsolja ki a fűtést, és a hűtő alá tegyen egy Erlenmeyer-lombikot! Távolítsa el a fűtőegységet a lombik közeléből! A desztilláló lombikot nem szabad szárazra párolni, mert (i) veszélyezteti a lombik épségét, (ii) robbanás következhet be peroxid képzésre hajlamos folyadékoknál. Az edény lehűlése után öntse ki a maradékot, és öblítse ki a lombikot desztillált vízzel!
- II/6. Ismét mérje meg a folyadékkal megtöltött főzőpoharak tömegét táramérlegen!

III. Mérési feladat: Frakciók összetételének a meghatározása

- III/1. Mérje meg a száraz, valamint a vízzel telt piknométer tömegét analitikai mérlegen!
- III/2. A kiindulási elegy valamint a hat minta mindegyikével töltsen meg a piknométert, és mérje le a tömegeket analitikai mérlegen! A piknométert feltöltése előtt nem szükséges kiszárítani, hanem a mérendő oldat 2-3 cm³-es részletével kétszer ki kell öblíteni. Vigyázzon, hogy maradjon elég folyadék a piknométer teljes feltöltéséhez!

IV. A mérési adatok feldolgozása:

- IV/1. Számolja ki az egyes frakciók tömegét a 118-2. táblázat adatai alapján, és írja be az értékeket az 118-1. táblázatba m_f oszlopába!
- IV/2. Számolja ki minden mintavétel után az addig összegyűjtött párlat tömegét (m_0)!
- IV/3. Ábrázolja a forráspont értékeket m_0 függvényében!
- IV/4. Számolja ki a kiindulási elegy és az egyes frakciók sűrűségét a piknométerrel mért adatokból! A sűrűség-, valamint a 118-3. táblázat adatainak segítségével határozza meg a kiindulási elegy és az egyes frakciók alkoholtartalmát! Amennyiben a táblázatban nincs a kísérletivel megegyező sűrűség, akkor lineáris interpolációval számolja ki az elegy összetételét!
- IV/5. Ábrázolja az egyes frakciók alkoholtartalmát m_0 függvényében!
- IV/6. Számolja ki, hogy mennyi alkohol volt a kiindulási elegyben. Számolja ki azt is, hogy a párlatok összesen mennyi alkoholt tartalmaztak. Vesse össze a két értéket, és határozza meg a desztilláló lombikban maradt elegy összetételét!

V. Diskusszió:

A mérési tapasztalatok és az eredmények alapján szövegesen értékelje a kapott eredményeket

- Állapítsa meg, hogyan változott a forráspont a desztilláció előrehaladtával? Mivel magyarázható a tapasztalata?
- Változott-e az egyes minták sűrűsége? Ha igen, akkor egyirányú volt-e a változás? Hogyan értelmezhető a jelenség?

- Mennyire tartja pontosnak a meghatározott sűrűségeket és az ebből számított alkoholtartalmakat?
- Hogyan lehetne javítani a mérések pontosságát?

Függelék

118-1. táblázat: Desztilláció mérési adatai

Frakció	T _{elején} (°C)	T _{végén} (°C)	m _f (g)	m _ö (g)
(1)				
(2)				
(3)				
(4)				
(5)				
(6)				

118-2. táblázat: Az egyes frakciók összetétele

Frakció	m _{üres edény} (g)	m _{oldat+ edény} (g)	m _{piknométer+oldat} (g)	ρ _{oldat} (g/cm ³)	oldat alkohol-tartalma (tömeg%)	alkohol mennyisége a frakcióban (g)
(0)						
(1)						
(2)						
(3)						
(4)						
(5)						
(6)						

m_{üres piknométer} = g;

m_{piknométer+víz} = g;

V_{piknométer} = cm³

118-3. táblázat: A sűrűség(ρ) és a tömeg%-ban kifejezett alkoholtartalom összefüggése**a.:** metanol-víz elegy, 20,0 °C

oldat alkohol-tartalma (tömeg%)	ρ (g/cm ³)	oldat alkohol-tartalma (tömeg%)	ρ (g/cm ³)	oldat alkohol-tartalma (tömeg%)	ρ (g/cm ³)	oldat alkohol-tartalma (tömeg%)	ρ (g/cm ³)
0,00	0,9982	25,00	0,9592	50,00	0,9156	75,00	0,8592
1,00	0,9965	26,00	0,9576	51,00	0,9135	76,00	0,8567
2,00	0,9948	27,00	0,9562	52,00	0,9114	77,00	0,8542
3,00	0,9931	28,00	0,9546	53,00	0,9094	78,00	0,8518
4,00	0,9914	29,00	0,9531	54,00	0,9073	79,00	0,8494
5,00	0,9896	30,00	0,9515	55,00	0,9052	80,00	0,8469
6,00	0,988	31,00	0,9499	56,00	0,9032	81,00	0,8446
7,00	0,9863	32,00	0,9483	57,00	0,901	82,00	0,842
8,00	0,9847	33,00	0,9466	58,00	0,8988	83,00	0,8394
9,00	0,9831	34,00	0,945	59,00	0,8968	84,00	0,8366
10,00	0,9815	35,00	0,9433	60,00	0,8946	85,00	0,834
11,00	0,9799	36,00	0,9416	61,00	0,8924	86,00	0,8314
12,00	0,9784	37,00	0,9398	62,00	0,8902	87,00	0,8286
13,00	0,9768	38,00	0,9381	63,00	0,8879	88,00	0,8258
14,00	0,9754	39,00	0,9363	64,00	0,8856	89,00	0,823
15,00	0,974	40,00	0,9345	65,00	0,8834	90,00	0,8202
16,00	0,9725	41,00	0,9327	66,00	0,8811	91,00	0,8174
17,00	0,971	42,00	0,9309	67,00	0,8787	92,00	0,8146
18,00	0,9696	43,00	0,929	68,00	0,8763	93,00	0,8118
19,00	0,9681	44,00	0,9272	69,00	0,8738	94,00	0,809
20,00	0,9666	45,00	0,9252	70,00	0,8715	95,00	0,8062
21,00	0,9651	46,00	0,9234	71,00	0,869	96,00	0,8034
22,00	0,9636	47,00	0,9214	72,00	0,8665	97,00	0,8005
23,00	0,9622	48,00	0,9196	73,00	0,8641	98,00	0,7976
24,00	0,9607	49,00	0,9176	74,00	0,8616	99,00	0,7948
						100,00	0,7917

b.: *i*-propanol - víz elegy, 20,0 °C

oldat alkohol-tartalma (tömeg%)	ρ (g/cm ³)	oldat alkohol-tartalma (tömeg%)	ρ (g/cm ³)	oldat alkohol-tartalma (tömeg%)	ρ (g/cm ³)	oldat alkohol-tartalma (tömeg%)	ρ (g/cm ³)
5,00	0,9894	30,00	0,9517	55,00	0,8951	80,00	0,8360
10,00	0,9823	35,00	0,9410	60,00	0,8836	85,00	0,8239
15,00	0,9760	40,00	0,9298	65,00	0,8715	90,00	0,8117
20,00	0,9697	45,00	0,9183	70,00	0,8597	95,00	0,7990
25,00	0,9614	50,00	0,9070	75,00	0,8478	100,00	0,7853

Ellenőrző kérdések

Elméleti kérdések:

1. A forráspont definíciója és a desztilláció alapjai
2. Mit nevezünk azeotrópos összetételnek, és miért nem lehet 100 %-os alkoholt előállítani egyszerű desztillációval víz-alkohol elegyből?
3. Ismertesse a piknométeres sűrűségmérés lépéseit!

Számítási feladatok:

1. 100 cm^3 vörösbort forraltunk mindaddig, míg hőmérséklete el nem érte a víz forráspontját. A folyamat eredményeként 54 cm^3 párlatot kaptunk, mely alkoholra nézve 18,5 térfogat%-os. Mekkora volt az alkoholtartalma a vörösbornak?
2. Milyen tömegű vízzel kell elegyíteni 100 g 30,18 tömeg%-os kénsavoldatot, hogy 4,80 tömeg%-os, $1,030 \text{ g/cm}^3$ sűrűségű kénsavoldatot kapjunk? Számítsa ki a kapott oldat koncentrációját mol/dm^3 egységben is!
3. Készítsünk $2,50 \text{ dm}^3$ $1,435 \text{ g/cm}^3$ sűrűségű, 54,0 tömeg%-os kénsavoldatot! Hány g víz és hány g 98,0 tömeg%-os kénsavoldat szükséges?

Felhasznált irodalom

1. Csongor Józsefné: Bevezetés a fizikai kémiai mérésekbe; KLTE házi jegyzet, Debrecen, 1994.
2. Csongorné Porzsolt Éva, Nádasdi Levente, Tóth Zoltán: Fizikai kémiai laboratóriumi gyakorlatok gyógyszerészhallgatók számára; egyetemi jegyzet, Kossuth Egyetemi Kiadó, Debrecen, 2003
3. KLTE Fizikai Kémiai Tanszékének Munkaközössége: Fizikai-kémiai laboratóriumi gyakorlatok; egyetemi jegyzet, Tankönyvkiadó Bp. 1981.
4. Sean M. McCarthy and Scott W. Gordon-Wylie: J. Chem. Educ. 82, 116 (2005)
5. P.W. Atkins: Fizikai Kémia I-III. (6.kiadás) Nemzeti Tankönyvkiadó Bp. 2002.

