

Fizikai Kémia Laboratóriumi Gyakorlatok

szerzők:

Ósz Katalin

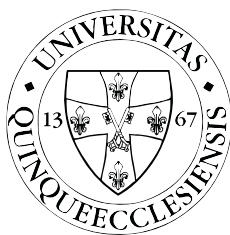
Kiss András

Lente Gábor

Szász Erzsébet

szerkesztő:

Ósz Katalin



Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék
Pécsi Tudományegyetem

Tartalomjegyzék

MÉRÉSI TECHNIKÁK LEÍRÁSA	4
A. Konduktometria	4
B. Spektrofotometria és Lambert–Beer-törvény	6
C. Potenciometriás mérések	10
D. Oldatok sűrűségének a mérése	12
E. Az aktivitásokkal és koncentrációkkal megadott egyensúlyi állandók kapcsolata	14
GYAKORLATOK LEÍRÁSA	16
1. Gyógyszerbomlás sebességének hőmérsékletfüggése	16
2. Gyenge sav disszociációs állandójának a meghatározása konduktometriával	22
3. Az adszorpciós folyamat mennyiségi leírása a Langmuir-izoterma segítségével	27
4. A jód megoszlási egyensúlyának tanulmányozása kétfázisú rendszerben	32
5. Katalízis, inhibíció és promotorhatás a hidrogén-peroxid bomlásában	35
6. Ionszelektív elektród szelektivitási együtthatójának a meghatározása	40
7. Oldhatósági szorzat és oldódási entalpia meghatározása konduktometriával	46
8. Gyenge sav disszociációállandójának meghatározása pH-potenciometriával	51
9. Indikátor disszociációállandójának meghatározása	57
10. Oldatok viszkozitásának mérése Ostwald-féle viszkoziméterrel . .	62

11.Semlegesítési entalpia meghatározása kalorimetriával	68
12.Folyadékok felületi feszültségének a mérése	74
13.Kloroform-ecetsav-víz rendszer elegyedési viszonyainak vizsgálata	79
14.Komplex összetételének meghatározása spektrofotometriával . . .	85
15.Órareakció kinetikájának a vizsgálata	90
16.A kinetikus sóhatás vizsgálata	94
17.Az aszkorbinsav katalitikus oxidációjának elektrokémiai vizsgálata	99
18.A szacharózinverzió kinetikai vizsgálata polarimetriával	104

A. Konduktometria

Egy test elektromos ellenállása (R_{el})¹ *Ohm törvénye* értelmében a testen átfolyó elektromos áram erőssége (I) és az áramot létrehozó feszültség (U) közötti arányossági tényező:

$$U = R_{\text{el}}I \quad (\text{A.1})$$

Az ellenállás SI-mértékegysége az ohm (Ω), más SI-egységekkel kifejezve $\Omega = \text{V/A} = \text{kg m}^2 \text{s}^{-3} \text{A}^{-2}$. Az ellenállás függ a test méreteitől: egyenesen arányos a hosszal és fordítottan arányos a keresztmetszettel. A fajlagos ellenállás már anyagi jellemző, az ellenállásból a hosszal való osztással, majd a felülettel való szorzással kapható meg.

Az elektrokémiában több szempontból előnyös, ha a fenti mennyiségek reciproka-it használjuk: az ellenállás reciprokát vezetésnek (G , mértékegysége a Siemens, $S = 1/\Omega$), a fajlagos ellenállás reciprokát fajlagos vezetésnek (κ , mértékegysége $S \text{ m}^{-1}$) nevezzük.

Oldatok esetében a geometriai paramétereket az elektród alakja szabja meg. Mivel ez soha nem téglatest alakú (a neve is gyakran harangelektród), ezért a méretek ismeretében fajlagos ellenállást számolni az ellenállásból elég összetett feladat lenne. Így inkább azt a megoldást választották, hogy egy pontosan ismert fajlagos vezetési (κ_{KCl}) oldat vezetésének (G_{KCl}) mérésével meghatározzák egy, az elektródra jellemző, C cellaállandót (A.2. egyenlet). Minden további mérésnél a fajlagos vezetés már kiszámítható a mért vezetés és a cellaállandó szorzataként. Az ilyen kalibrációhoz leggyakrabban $0,0100 \text{ mol kg}^{-1}$ vagy $0,100 \text{ mol kg}^{-1}$ molalitású KCl-oldatot használnak, ezek fajlagos vezetését mutatja be a hőmérséklet függvényében a A.1. táblázat.

$$C = \frac{\kappa_{\text{KCl}}}{G_{\text{KCl}}} \quad (\text{A.2})$$

A konduktometriás mérések kivitelezésénél fontos, hogy közben az oldatban ne következzen be elektrolízis, ezért egyenárammal nem lenne könnyű vezetést mérni: váltóáramot kell használni. Ennek frekvenciája jóval nagyobb, mint a hálózati 50 Hz, tipikusan 1-3 kHz. Így egy konduktométer lényegében nagy frekvenciás árammal működő ellenállásmérő készülék, mely többnyire közvetlenül a mért vezetést vagy ellenállást jelzi ki.

Az elektrolitoldatok elektromos vezetése általában igen jelentősen növekszik a hőmérséklet növelésével, követve az ionok mozgékonyágát, ezért a modern konduk-

¹Az ellenállás szokásos jele a fizikában R , ebben a jegyzetben mégis az R_{el} jelölést használjuk, hogy a kémiában nagyon gyakran használt, szintén R betűvel jelölt egyetemes gázállandótól megkülönböztessük.

A.1. táblázat. Standard KCl-oldatok fajlagos vezetése a hőmérséklet függvényében. Ha a mérésének a hőmérséklete nem egyezik meg a táblázatban található valamelyik hőmérséklettel, akkor használjon lineáris interpolálást

T (°C)	$\kappa_{0,0100 \text{ mol kg}^{-1} \text{ KCl}}$ (S m ⁻¹)	$\kappa_{0,100 \text{ mol kg}^{-1} \text{ KCl}}$ (S m ⁻¹)
0	0,077292	0,711685
5	0,089096	0,818370
10	0,101395	0,929172
15	0,114145	1,04371
20	0,127303	1,16159
25	0,140823	1,28246
30	0,154663	1,40592
35	0,168779	1,53160
40	0,183127	1,65910
45	0,197662	1,78806
50	0,212343	1,91809

tometriás elektródokba gyakran hőmérsékletérzékelőt is beépítenek.

Vezetésméréssel a desztillált vagy ioncserélt víz minőségét is gyakran szokás jellemezni. Nagyon kis mennyiségű szennyező jelenléte is jelentősen befolyásolhatja G értékét, ezért konduktometriás méréseknél különösen fontos, hogy minél tisztább vizet használjunk, illetve az egymást követő mérések között az elektródot minél alaposabban előblítsük a lehető legtisztább vízzel.

B. Spektrofotometria és Lambert–Beer-törvény

Spektrofotometriás mérések során egy anyag (leggyakrabban oldat) fényelnyelését vizsgáljuk. A mai kereskedelmi forgalomban nagyon sok különböző gyártó készülékei kaphatók, ezek működési elve azonos.

A fényelnyelés mértéke függ a hullámhossztól, ezért mindenképpen szükség van valamiféle fényfelbontó egységre. A ma kapható készülékek zöme az elektromágneses sugárzás látható részén kívül a közeli ultraibolya és infravörös tartományokban is használható, tipikusan 200 és 1000 nm hullámhosszak között. Általánosan elterjedt szokás, hogy a készülékek két, akár egymástól függetlenül is ki- és bekapcsolható sugárforrást tartalmaznak: egy deutériumlámpát, amelynek az UV-tartományban van jelentősége, illetve egy halogénlámpát. Némely készülékekben egyetlen fényforrás van csak (ez időnként xenonlámpa is lehet), ezek használati tartománya az átlagosnál szűkebb.

Egy oldat fényelnyelését általában úgy mérjük, hogy azt egy megfelelő méretű, átlátszó falú cellába, *küvettába* öntjük. Egy küvettának két fontos tulajdonsága van. Az egyik az optikai úthossz (l), ami lényegében a két fényáteresztő fal távolsága, ennek értéke a leggyakrabban 1,000 cm, de 5,00 cm-től 0,0010 cm-ig terjedő úthosszú küvetták is könnyen beszerezhetők. A másik fontos jellemző a küvetta anyaga: manapság a kvarc, üveg és műanyag használatos leginkább. A kvarcküvetták a teljes hullámhossztartományban jól alkalmazhatók; az üveg és a műanyag általában 200 és 300 nm között már nem engedi át az UV-sugárzást. A küvetta falán gyakran megtaláljuk az úthosszat és az anyagra utaló jelzést: a QS általában kvarc-, míg az OS üvegeküvettát jelez.

Gyakori, hogy egy anyag fényelnyelését nemcsak egyetlen hullámhosszon mérjük meg, hanem egy hullámhossztartományban, vagyis *spektrumot* (kevésbé elterjedt, de kifogástalan magyar szóval *színképet*) veszünk fel. A spektrofotométer az ilyen típusú mérést a felépítésétől függően két különböző módon végezheti:

1. A *pásztázó spektrofotométerek* egy időben csak egyetlen hullámhosszon mérnek. Ezekben a küvettára már csak egyetlen hullámhosszot tartalmazó (monokromatikus) fénynyaláb jut, s a fényfelbontó egység mozgatásával időben változik, hogy milyen hullámhosszon mér a készülék. A pásztázási sebesség lényegében a hullámhossz-változtatás sebessége, ez határozza meg az egy spektrum felvételéhez szükséges időt (tipikusan 1-5 perc). Minél lassabb a pásztázás, annál több időt tölt a készülék egyetlen hullámhossz mérésével, vagyis annál pontosabb a spektrum. A fényintenzitást mérő detektor egy ilyen készülékben nem tesz különbséget hullámhosszak között, ezért a mintateret el kell szigetelni minden külső fénytől, vagyis a küvettaházat le kell zárni a mérés idejére. Egy

pásztázó spektrofotométer előnye, hogy nagy hullámhosszfelbontás is elérhető vele (tehát akár 0,1 nm-enként is lehet abszorbanciát mérni), illetve egyetlen hullámhosszon nagyobb pontossággal működik, mint más berendezések.

2. A *diódasoros spektrofotométerek*ben a mintán sok hullámhosszot tartalmazó (polikromatikus) fénynyaláb jut át, amelyet aztán a fényfelbontó egység sok monokromatikus sugárra bontva juttat a diódasorra. Egy ilyen készülékben sok detektor mér egyidejűleg különböző hullámhosszakon, a fényfelbontó egység mozgatása ezért nem szükséges. Ennek következtében egy teljes spektrum nagyon rövid idő alatt felvehető (néhány tizedmásodperc), ami gyakran jelentős előny. A mintán átjutó, nagy intenzitású polikromatikus fénysugárhoz képest a környezeti megvilágítás erőssége általában elhanyagolható, így itt a küvettaházat nem szükséges lezárni. Hátrány viszont, hogy a sok egybeépített detektor száma adott, így a hullámhosszfelbontás nem szabályozható, és ezen detektorok érzékenysége általában nem annyira jó, mint a pásztázó készülékekben lévő detektoré, vagyis egyetlen hullámhosszon végzett mérések esetén a pontosság kisebb.

Egy oldat elnyelésének méréséhez meg kell határozni a fénynyaláb intenzitását a mintára jutás előtt (I_0), majd a mintán való áthaladás után (I). A két mérés időbeli kivitelezését tekintve is kétfajta spektrofotométer létezik:

1. *Egyfényutas spektrofotométerek*ben az I_0 és az I értékét ugyanabban a fénypályában, időben elkülönülten kell mérni. A legtöbb diódasoros spektrofotométer egyfényutas.
2. *Kétfényutas spektrofotométerek* a fénynyalábot két részre osztják: mintaágra és referenciaágra. A készülék mindkettőn folyamatosan méri az intenzitást, így I_0 és I értékét egy időben detektálja. Ennek technikai kivitelezéséhez lehet két azonos detektor a készülékben, vagy a két ág jelét felváltva vezethetik ugyanarra a detektorra. A legtöbb pásztázó spektrofotométer kétfényutas.

Az alapvonal felvétele egyfényutas készülékben lényegében az I_0 intenzitás mérését jelenti. Ilyenkor általában a küvetta az oldott anyagot nem tartalmazó oldószerrel teszik, hogy a körülmények a lehető leghasonlóbbak legyenek a mintához. Az alapvonal-felvételt viszonylag gyakran ismételni kell, mert még egy gondosan stabilizált sugárforrás által kibocsátott fény intenzitása is változhat időben.

Kétfényutas spektrofotométerekben nincsen elvi szükség alapvonal-felvételre, hiszen a készülék folyamatosan méri a referenciaágon keresztül az I_0 értékét. A legtöbb esetben az ilyen készülékeknél a referenciaágba is helyezhető küvetta, s abba az oldott anyagot nem tartalmazó oldószerrel teszik. Azonban ebben az esetben is tanácsos

alapvonal-korrekcíót végezni, mert a minta- és referenciaág között lehetnek különbségek, vagy ha a készülék két detektort tartalmaz, azok is eltérhetnek egy csekély mértékben. Ilyenkor általában az sem lényeges, hogy a referenciaágban a tiszta oldószer legyen, csak annyi fontos, hogy a referenciaág a mérések időtartama alatt ne változzon.

Spektrofotometriás mérések során az elnyelő részecskék koncentrációjára közvetlenül az *abszorbanciából* (A) következtethetünk. A *Lambert–Beer-törvény* szerint:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon c l \quad (\text{B.1})$$

Ebben az egyenletben az új mennyiségek az ϵ moláris abszorbancia és az elnyelő anyag c koncentrációja. Az egyenletből látható, hogy az abszorbancia dimenziómentes mennyiség, l -t leggyakrabban cm-ben, c -t mol dm⁻³-ben mérik, így az ϵ szokásos egysége a gyakorlatban dm³ mol⁻¹ cm⁻¹. Az ϵ szabatos SI-mértékegysége azonban m² mol⁻¹ lenne, vagyis moláris hatás keresztmetszetként is felfogható.

Több elnyelő részecske egyidejű jelenlétében a különböző komponensek abszorbancia-hozzájárulását egyszerűen össze lehet adni:

$$A = \sum \epsilon_i c_i l \quad (\text{B.2})$$

Itt ϵ_i az i -edik elnyelő részecske moláris abszorbanciája, c_i a koncentrációja.

A szakirodalomban gyakran olvasható az a megjegyzés, miszerint a Lambert–Beer-törvénytől eltérések lehetségesek. Valójában ez pontatlan megfogalmazás: a törvény matematikai jellegű, nincsen alóla kivétel. Az viszont előfordul, hogy hibásan próbálják alkalmazni. A legtöbb mai spektrofotométer detektora a fényintenzitást két nagyságrenden át képes megbízhatóan mérni. Ebből az következik, hogy 2,0-s abszorbanciaérték fölött a készülék már nem méri helyesen az I értékét, így az általa kijelzett A érték nem tükrözi a valóságot. Ezt gyakran fogalmazzák meg úgy, hogy 2,0-s abszorbancia fölött már nem érvényes a Lambert–Beer-törvény. Ez azonban a készülék korlátaiból adódik, s nem a törvénnyel kapcsolatos elvi okokból. A kereskedelmi forgalomban kapható néhány olyan spektrofotométer is, amely négy nagyságrendnél is szélesebb tartományban mér fényintenzitást megbízhatóan, tehát vele akár 4-es abszorbanciák is pontosan meghatározhatók.

Az sem ritka, hogy a Lambert–Beer-törvénytől való eltérésekről beszélnek akkor, ha valójában az elnyelő részecske koncentrációját nem ismerik pontosan. Ez gyakran előfordulhat, ha az elnyelő részecske gyors egyensúlyi reakció(k)ban vesz részt: ilyenkor még akár az elnyelő részecskék száma is nagyobb lehet, mint ahogy azt a kísérletező várja.

Néha a Lambert–Beer-törvénybe az oldat törésmutatóját tartalmazó korrekciós

tagot építenek be. A szigorúan vett törvény azonban ekkor is érvényes eredeti formájában, hiszen benne az *elnyelt* fény intenzitásáról van szó. A törésmutató-korrektúra oka az, hogy a fénynyaláb egy része a készülékben nem azért nem éri el a detektort, mert az oldatban elnyelődik, hanem azért, mert fénytörés miatt az irányát megváltoztatja. Ezen jelenség hatását minimálisra lehet csökkenteni azzal, ha az alapvonalat a tiszta oldószerre veszik fel: ennek törésmutatója gyakorlatilag azonos a vizsgált oldatokéval, vagyis a fénytörés jelenségét már a mért I_0 érték is figyelembe veszi.

C. Potenciometriás mérések

Potenciometriás mérések során két elektród közötti elektromos feszültséget² (U) mérünk és ebből következtetünk a rendszer valamilyen sajátására. A rendszer tipikusan oldat, és elsősorban a benne lévő komponensek koncentrációja a meghatározandó mennyiség.

Egy adott pont elektromos potenciálja (E) a fizika definíciója szerint az a munka, amivel egy egységnyi töltésű testet végtelen távrolról az adott pontba lehet mozgatni. A potenciál mértékegysége a volt (V), amely a definícióból eredően azonos a J/C egységgel, SI alapegységekkel felírva pedig $\text{kg m}^2 \text{s}^{-3} \text{A}^{-1}$. A potenciál két extenzív mennyiség hányadosa, vagyis intenzív mennyiség.

Fontos észrevenni, hogy – a definícióból is következően – potenciál közvetlen mérésére sem lehetőség, sem szükség nincsen. Mindig csak két pont közötti potenciálkülönbséget, vagyis a feszültséget határozzuk meg.³

A fizikai kémiában egy elektrokémiai félcella heterogén rendszer: általában egy elektrolit és egy tőle külön fázis(oka)t alkotó anyag alkotja; ez utóbbin mindig kell elektromosan vezető, a leggyakrabban fémből készült résznek is lennie. Egy ilyen rendszerben az elektrolit és a fémes kivezetés között potenciálkülönbség jön létre, azonban ezt technikailag nem egyszerű mérni. Sokkal könnyebb két különböző, de azonos elektrolittal kapcsolatban lévő elektród fémes kivezetése között fellépő feszültséget meghatározni. Egy ilyen rendszert elektrokémiai cellának szokás nevezni: ebben a két elektród elektrolitja vagy azonos, vagy töltésmozgást lehetővé tevő módon érintkezik egymással.

Az elektródok tanulmányozásához célszerű volt referenciapontot kijelölni. A fizikai kémia egyéb konvencióival való összhang érdekében erre a célra a standard hidrogénelektrodot (SHE) választották. Egy SHE elektrolitja a hidrogéniont egységnyi aktivitásban tartalmazó oldat, vele érintkezésben 10^5 Pa fugacitású hidrogéngáz, az elektromos kivezetést pedig egy, az elektrolitba merülő platinalap biztosítja.⁴ A SHE potenciálját nullának definiáljuk, így egy SHE-ből és egy másik elektródból álló elektrokémiai cellában mért feszültséget teljes egészében a másik elektród potenciáljának tulajdonítjuk.

²Szigorúan véve a feszültség egy voltmérő által mért jel, különösebb elméleti háttér nélkül. Ezért az elektrokémiában általában helyesebb potenciálkülönbségről beszélni.

³A tankönyvekben és a szakirodalomban ennek kissé ellentmondó nyelvi szokások uralkodnak: nagyon gyakran lehet hallani állandó potenciálról, illetve abszolút értékben vett potenciálról is (például Galvani-potenciál, zéta-potenciál, ...). Ennek az az oka, hogy a gyakorlott tudósok számára már annyira természetes, hogy csak potenciálkülönbségeket lehet mérni, hogy a mindennapi kommunikációban a referenciapontokat nem is említik.

⁴Vegyük észre, hogy a platina valóban csak fémes vezetése miatt szükséges, a folyamatokban kémiai szempontból egyáltalán nem vesz részt, bár a hidrogén redukcióját katalizálja. Éppen a platina jelentős kémia inertsége az egyik ok annak, amiért alkalmas a SHE felépítésére.

Ha az elektrolit tanulmányozása céljából hozunk létre elektrokémiai cellát, akkor a két elektród közül az egyiket célszerű olyannak választani, hogy a potenciálja ne függjön az elektrolit összetételétől. Ez a referenciaelektród gyakran a másodfajú elektródok közül kerül ki (pl. kalomelelektrod, Ag/AgCl-elektrod). A másik elektród potenciálját viszont befolyásolja a tanulmányozott elektrolitoldat összetétele, ezt hívjuk indikátorelektroddnak vagy mérőelektroddnak. Ezt az elektródot célszerű úgy megépíteni, hogy amennyire lehet, csak egyetlen folyamat alakítsa ki a potenciálját, vagyis szelektív legyen. Elsőfajú elektródokat (fém merül a saját ionjait tartalmazó elektrolitba) gyakran használnak erre a célra: ezeknél az oldatban lévő fémion koncentrációja határozza meg az elektród potenciálját.

A legtöbb modern elektrokémiai cella jóval összetettebb, általában több különböző, elektromos kapcsolatban lévő fázist tartalmaz. A referenciaelektródot és az indikátorelektrodot gyakran egyetlen elektródttestbe építik, vagyis kombinált elektródot hoznak létre, amelynek két fémes kivezetése van, és közöttük kell mérni a feszültséget. A mérés során fontos, hogy áram ne folyjon a rendszerben, vagyis egyensúlyi elektródpotenciált mérjünk.⁵ Ideális, reverzibilisen működő cella esetében az indikátorelektrod potenciáljának (E) függését az elektrolitban lévő, az elektród által teljesen szelektíven érzékelt komponens aktivitásától (a_i) a Nernst-egyenlet adja meg:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{z_i F} \ln(a_i) \quad (\text{C.1})$$

A képletben E° a standard elektródpotenciál (vagyis E értéke standard körülmények között), R a gázállandó ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T a hőmérséklet, z_i az elektródfolyamat elektronszám-változása,⁶ F a Faraday-állandó, vagyis 1 mol elektron töltése (96485 C mol^{-1}).

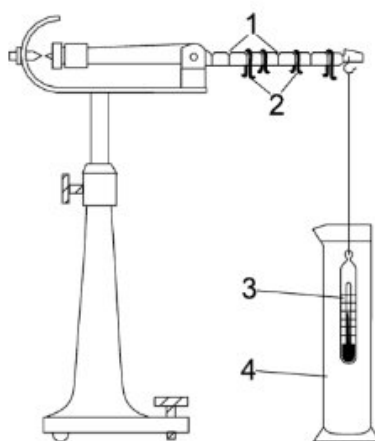
⁵Természetesen két, nem végtelen nagy ellenállású vezetővel összekötött, különböző potenciálú pont között áram folyik. A potenciometriában azonban nagy belső ellenállású voltmérőket (R_{in} nagyjából $10^{15} \Omega$) az indikátor- és a referenciaelektród közötti potenciálkülönbség mérésére, így az áram elhanyagolhatóan kicsiny. Lehetséges szigorúan nulla áram mellett is mérni kompenzációs módszerrel, ekkor éppen az áram megállításához szükséges feszültséget mérik.

⁶Ez elsőfajú elektródok esetében azonos az oldatbeli fémion töltésével. Összetettebb elektródok esetében már nem mindig könnyű átlátni, mennyi is az értéke.

D. Oldatok sűrűségének a mérése

Definíció szerint a sűrűség (ρ) a tömeg (m) és a térfogat (V) hányadosa. Egy folyadék sűrűségét sokkal könnyebben lehet mérni, mint egy szilárd anyagét vagy gázét, mivel a szilárd anyag térfogatát nehéz meghatározni, egy gáznak pedig általában a tömegét nem lehet közvetlenül mérni. A folyadék térfogata és tömege azonban közvetlenül és a legtöbb alkalmazás esetében szimultán mérhető. Számos különböző módszer létezik az oldat sűrűségének mérésére vagy becslésére. A laboratóriumi gyakorlatban alkalmazott legfontosabb módszereket alább soroljuk fel:

1. *Oldat sűrűségének a mérése Mohr-Westphal mérleggel (hidrosztatikus mérleggel):* A Mohr-Westphal mérleg egy egyenlőtlen karú mérleg, melyről közvetlenül leolvasható egy folyadékok sűrűsége. Részeit az D.1. ábra mutatja be.



D.1. ábra. A Mohr-Westphal mérleg részei: 1: mérlegkar; 2: súlyok (lovast), 3: üvegúszó, 4: folyadékminta

A mérlegkar szabad végén egy *úszó* (3) van felfüggesztve. Az úszó általában üvegből készül, és beépített hőmérővel is rendelkezhet. Jól ismert a tömege és a térfogata. A mérés során az úszót teljesen belemerítik a *mérendő folyadékba* (4). A felhajtóerő miatt az elmerült úszó súlya kisebb lesz, mint levegőben volt, és így a mérleg már ne lesz egyensúlyban. A felhajtóerő nagysága mérhető úgy, ha annyi *súlyt (lovast)* (2) rakunk a mérlegkaron lévő megfelelő bevágásokhoz, hogy az egyensúly visszaálljon. A folyékony minta sűrűségét közvetlenül a súlyok (lovast) helyzetéből le lehet olvasni.

2. *Sűrűség mérése piknométerrel:* Ez a legpontosabb módszer egy folyadék sűrűségének a mérésére, különösen akkor, ha a tömeg mérésére analitikai mérleget

használunk. A piknométer egy lombik, amely jól záródó csiszolt üveg dugóval vagy csiszolatos hőmérővel rendelkezik. Ha megmérjük az üres, száraz piknométer tömegét ($m_{\text{pikn.}}$), a vízzel töltött piknométer tömegét ($m_{\text{pikn.+víz}}$), valamint az ismeretlen sűrűségű folyadékkal töltött piknométer tömegét ($m_{\text{pikn.+ismeretlen folyadék}}$), akkor a víz hőmérséklettől függő sűrűségét felhasználva ki tudjuk számolni a piknométer térfogatát ($V_{\text{pikn.}}$) és az ismeretlen folyadék sűrűségét ($\rho_{\text{ismeretlen folyadék}}$):

$$V_{\text{pikn.}} = \frac{m_{\text{pikn.+víz}} - m_{\text{pikn.}}}{\rho_{\text{víz}}} \quad (\text{D.1})$$

$$\rho_{\text{ismeretlen folyadék}} = \frac{m_{\text{pikn.+ismeretlen folyadék}} - m_{\text{pikn.}}}{V_{\text{pikn.}}} \quad (\text{D.2})$$

D.1. táblázat. A víz sűrűsége különböző hőmérsékleteken szobahőmérséklet körül. Ha a mérésének a hőmérséklete nem egyezik meg a táblázatban található valamelyik hőmérséklettel, akkor használjon lineáris interpolálást

T (°C)	$\rho_{\text{víz}}$ (g cm ⁻³)	T (°C)	$\rho_{\text{víz}}$ (g cm ⁻³)
15	0,9991026	23	0,9975415
16	0,9989460	24	0,9972995
17	0,9987779	25	0,9970479
18	0,9985986	26	0,9967867
19	0,9984082	27	0,9965162
20	0,9982071	28	0,9962365
21	0,9979955	29	0,9959478
22	0,9977735	30	0,9956502

3. *Sűrűség mérése/beclése pipettával:* Mivel pipettával meglehetősen pontosan meg tudják mérni egy folyadék térfogatát, a folyadék sűrűségét úgy lehet becsülni, hogy megmérjük egy ismert térfogatú (például 10,00 cm³-es) pipettából kiengedett folyadék tömegét. A tömegméréshez analitikai mérleget célszerű használni, és a mérési eljárást legalább háromszor meg kell ismételni a pontos sűrűség meghatározásához.

E. Az aktivitásokkal és koncentrációkkal megadott egyensúlyi állandók kapcsolata

A termodinamikában az egyensúlyi állandó (K) pontos definíciójában aktivitások szerepelnek. Minden kémiai reakciót felírhatunk a következő általános jelölésmóddal:

$$0 = \sum \nu_i X_i \quad (\text{E.1})$$

Itt X_i a reakcióban reaktánsként vagy termékként részt vevő anyagféleségeket jelöli, ν_i pedig az előjeles sztöchiometriai együtthatók, vagyis reaktánsokra negatív, termékekre pedig pozitív számok.⁷ A E.1. egyenletben feltüntetett kémiai reakcióhoz a tömeghatás törvénye szerint a következő egyensúlyi állandó tartozik:

$$K = \prod a_i^{\nu_i} \quad (\text{E.2})$$

Az egyenletben a_i az X_i komponens aktivitása. Kicsit konkrétabb példaként tekintsük a következő reakciót:



Az ehhez tartozó egyensúlyi állandó:

$$K = \frac{a_C a_D}{a_A a_B} \quad (\text{E.4})$$

Az aktivitásokkal kifejezett, termodinamikai egyensúlyi állandó értéke kapcsolatban van a reakció standard szabadentalpia-változásával ($\Delta_r G^\circ$):

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K \quad (\text{E.5})$$

Látható, hogy K mindig dimenziómentes, illetve meghatározásánál nagy jelentősége van a standard állapotnak (hiszen $\Delta_r G^\circ$ is függ ettől). A standard állapot standard nyomást és ideális viselkedést jelent minden hőmérsékleten, ezért K értéke csak a hőmérséklettől függhet, a nyomástól és más állapotjelzőktől nem.

A termodinamikában oldott anyagokra leggyakrabban molalitás alapú aktivitást használják:

$$a_i = \gamma_i \frac{m_i}{m^\circ} \quad (\text{E.6})$$

Ebben a képletben γ_i az aktivitási együttható, m_i az X_i komponens molalitása, míg m° a standard molalitás (1,0000... mol kg⁻¹). A gázok esetében a molalítások

⁷A sztöchiometriai együtthatóknak nem kell feltétlenül egész számoknak lenniük.

helyett a nyomásokat (p), az aktivitási együttható helyett fugacitási együtthatót (Φ_i) kell használni, s a $\Phi_i p_i$ szorzat értéket gyakran f_i fugacitásként említik.

A molalitás definíció szerint oldott anyag anyagmennyiségének és az oldószer tömegének a hányadosa. A c (moláris) koncentrációval szembeni előnye, hogy értéke nem függ a hőmérséklettől. Nem túl tömény oldatok esetében a molalitásból a koncentrációt az oldat ρ sűrűségével való szorzás révén lehet kiszámolni:⁸

$$c_i = \rho m_i \quad (\text{E.7})$$

Így az aktivitás és a moláris koncentráció közötti kapcsolat a következő:

$$a_i = \gamma_i \frac{c_i}{\rho m^\circ} \quad (\text{E.8})$$

Mindezt az egyensúlyi állandó definíciójába behelyettesítve a következő eredményt kapjuk:

$$K = (\rho m^\circ)^{-\sum \nu_i} \prod \gamma_i^{\nu_i} \prod c_i^{\nu_i} \quad (\text{E.9})$$

Ebben a képletben az utolsó szorzat lényegében a koncentrációkkal kifejezett egyensúlyi állandó (K_c), amelyre a következő képlet írható fel:

$$K_c = K \frac{(\rho m^\circ)^{\sum \nu_i}}{\prod \gamma_i^{\nu_i}} \quad (\text{E.10})$$

A képletből jól látható, hogy K_c -nek egyrészt fizikai dimenziója van, másrészt értéke nemcsak a hőmérséklettől, hanem minden egyébtől függhet, amitől az aktivitási együtthatók és az oldat sűrűsége függ. Ezért koncentrációkkal kifejezett egyensúlyi állandó értékét a kémiai gyakorlatban gyakran értelmezik közegfüggő mennyiségként, vizes oldatokban például adott hőmérsékleten is az ionerősség függvényének tekintik a K_c -t. Érdeemes megjegyezni, hogy a E.3. egyenletben megadott reakcióra $\sum \nu_i = 0$, így a E.11. egyenlet a következő alakra egyszerűsödik:

$$K_c = K \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_C \gamma_D} \quad (\text{E.11})$$

Vagyis teljes anyagmennyiség-változással nem járó reakciókban a K és K_c közötti kapcsolat csak az aktivitási együtthatóktól függ, az oldat sűrűségétől és a standard állapot megválasztásától nem.

⁸Egyetlen oldott anyagot tartalmazó, töményebb oldatok esetében a kifejezés alakja összetettebb, a számoláshoz a sűrűségen kívül az oldott anyag M_i moláris tömegére is szükség van: $c_i = \rho m_i / (1 + m_i M_i)$. Azonban ilyen, töményebb oldatok esetében már inkább az elegyek szokásos leírás módját, vagyis a móltört alapú aktivitást célszerű használni.

1. Gyógyszerbomlás sebességének hőmérsékletfüggése

1.1. Átismétlendő anyag

1. Elsőrendű reakciók sebességi egyenlete (előadás)
2. Arrhenius-egyenlet (előadás)
3. Spektrofotometria és Lambert–Beer-törvény (ez a jegyzet, B. fejezet)

1.2. Elméleti háttér

Az acetil-szalicilsav a jól ismert gyógyszernek, az Aspirinnek a hatóanyaga. Lúgos körülmények között kinetikailag elsőrendű reakcióban hidrolizál (1.1. ábra).

Ha az S reaktáns pszeudo-elsőrendű reakcióban bomlik, és a bomlás sztöchiometriai egyenlete: $S \rightarrow P$, akkor a koncentrációjának az időfüggését ($[S]_t$) a következő exponenciális függvénnyel adhatjuk meg (ahol t az idő, $[S]_0$ a reaktáns kezdeti (0 időpontban mért) koncentrációja, k a pszeudo-elsőrendű sebességi állandó):

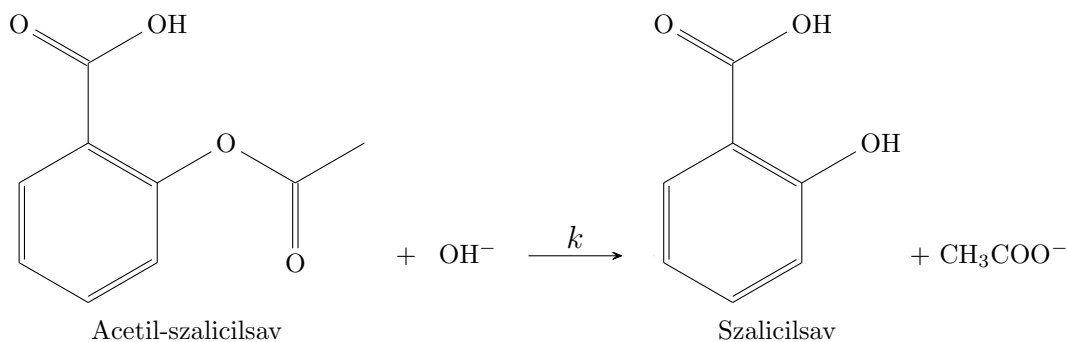
$$[S]_t = [S]_0 e^{-kt} \quad (1.1)$$

Ha $[S]_0$ ismert és a maradék reaktáns $[S]_t$ koncentrációját mérjük t idő eltelte után, akkor a pszeudo-elsőrendű sebességi állandó a következőképpen számolható:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[S]_0}{[S]_t} \quad (1.2)$$

Ha kezdetben P termék nincs jelen a rendszerben, akkor a termék koncentrációjának időfüggése ($[P]_t$) a tömegmegmaradás törvényéből kiszámolható:

$$[P]_t = [S]_0 - [S]_t = [S]_0(1 - e^{-kt}) \quad (1.3)$$



1.1. ábra. Acetil-szalicilsav lúgos hidrolízise

Ha egy kémiai reakcióban a termék koncentrációjának a változását követjük, a következő egyenlet alapján számolhatjuk ki a pszeudo-elsőrendű sebességi állandót:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[P]_{\infty}}{[P]_{\infty} - [P]_t} \quad (1.4)$$

Ebben az egyenletben az új mennyiség, $[P]_{\infty}$ a termék koncentrációja a reakció végén; ez általában megegyezik $[S]_0$ értékével.

A reakciósebesség érzékenyen függ a hőmérséklettől, így a kinetikai méréseknél a hőmérsékletet állandó, ismert értéken kell tartani. A sebességi állandó hőmérsékletfüggését⁹ általában pontosan meg lehet adni az *Arrhenius-egyenlettel*, melyet számos formában felírhatunk. Az első a differenciális alak, amelynek két szokásos felírás módja is van:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad \frac{d \ln k}{d(1/T)} = -\frac{E_a}{RT} \quad (1.5)$$

A leggyakrabban használt alakot az előző egyenlet integrálásával kapunk:

$$k = A e^{-E_a/(RT)} \quad (1.6)$$

Az Arrhenius-egyenlet linearizált formáját is gyakran alkalmazzák. Ezt úgy kapjuk, ha az integrált alak mindkét oldalának a logaritmusát vesszük:

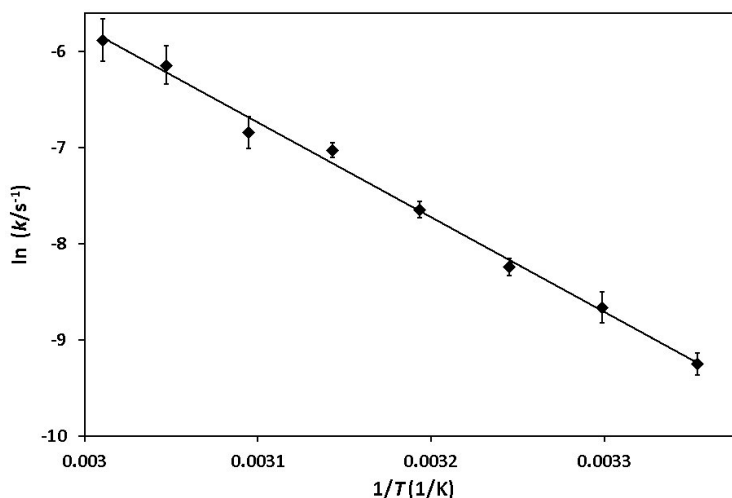
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (1.7)$$

Ezekben az egyenletekben A a pre-exponenciális tényező, E_a az aktiválási energia és R az egyetememes gázállandó. Fontos megjegyezni, hogy A és E_a nem függenek a hőmérséklettől.¹⁰

Az aktiválási energiát grafikusan úgy kaphatjuk meg, ha egy mérésorozatban kapott $\ln k$ értékeket ábrázoljuk az $1/T$ értékek függvényében. Ezt a fajta ábrázolást *Arrhenius-ábrázolásnak* nevezzük (1.2 ábra). Ha a folyamat követi az Arrhenius-egyenletet, akkor a pontokat ábrázolva egy negatív meredekségű egyenest kapunk, aminek a meredekségéből $-R$ -rel való szorzás után megkapjuk a reakció aktiválási energiáját. A pre-exponenciális tényező pedig az egyenes extrapolálással meghatározott tengelymetszetéből adható meg.

⁹Egy apró megjegyzés: az Arrhenius-egyenlet a sebességi állandónak a hőmérsékletfüggését írja le, *nem a reakciósebességét*. Ezért ha meg akarjuk adni egy reakció kinetikájának a hőmérsékletfüggését, akkor először meg kell határozni a sebességi egyenletet.

¹⁰A tankönyvekben gyakran található olyan definíció az aktiválási energiához, amely a fent bemutatott differenciális alak átrendezésével kapható meg, így benne az aktiválási energia függhet a hőmérséklettől. Azonban egy hőmérsékletfüggő E_a azt jelentené, hogy a folyamatra *nem érvényes* az Arrhenius-egyenlet integrált alakja.



1.2. ábra. Tipikus Arrhenius-ábrázolás

Általában érdemes a k értékét kettőnél több hőmérsékleten meghatározni, mert ha csak két hőmérsékleten mérnénk, akkor abból nem tudnánk eldönteni, hogy vajon érvényes-e az Arrhenius-egyenlet az adott folyamatra. Ha azonban valami miatt biztosak lehetünk benne, hogy az egyenlet érvényes, akkor két pont felvétele (k_1 mérése T_1 hőmérsékleten és k_2 mérése T_2 hőmérsékleten) már elegendő az aktiválási energia és a pre-exponenciális tényező kiszámolásához, a következő képlet segítségével:

$$E_a = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_1}{k_2} \quad (1.8)$$

$$A = k_1^{T_1/(T_1 - T_2)} k_2^{T_2/(T_2 - T_1)} \quad (1.9)$$

1.3. A gyakorlat leírása

A gyakorlat során az acetyl-salicilsav lúgos oldatban lejátszódó hidrolízisének a vizsgálatát végezzük el pszeudo-elsőrendű feltételek mellett. A reakció szerves kémiai szempontból egy egyszerű észterhidrolízis, kinetikai szempontból pedig elsőrendű a szerves reagensre nézve. A reakció sebessége függ az oldat pH-jától is. Szerencsére puffer használatával elérhetjük, hogy a pH állandó maradjon a teljes folyamat során, így a sebesség pH-tól való bonyolult függése kiküszöbölhető.

A reakció szobahőmérsékleten meglehetősen lassú, így a méréseket valamivel magasabb hőmérsékleten végezzük el. A rendelkezésre álló idő és készülék miatt mindössze két különböző hőmérsékleten kell a mérést elvégeznie.

A folyamat nyomonkövetésére spektrofotometriát fog használni. Látni fogja, hogy a vizsgált reakcióban a reaktáns és a termék is szintelen (habár az UV-tartományban

van némi fényelnyelésük). Hogy mégis követhetővé tegyük a reakciót, egy színes terméket képző reagenst, FeCl_3 -ot adunk majd az oldatokhoz, melynek hatására lila színű Fe^{3+} -szalicilát komplex képződik a hidrolízis termékével, a szalicilsavval. A színeképző reagens acetyl-szalicilsavval viszont egyáltalán nem reagál.

Ismert térfogatú mintákat veszünk a lúgos oldatot tartalmazó reakcióelegyből, majd hirtelen hideg savat adunk hozzá: így egyszerre csökkentjük a $[\text{OH}^-]$ koncentrációját és a hőmérsékletet, aminek a következtében a lúgos hidrolízis megáll (máshogy fogalmazva: *befagyasztjuk a reakciót*).

Ahhoz, hogy meghatározzuk $t = \infty$ időpontban a termék koncentrációját (ami megegyezik a $t = 0$ -időpontbeli reaktánskoncentrációval), külön mintákat készítünk. Az egész mérésorozatot két különböző hőmérsékleten, $40\text{ }^\circ\text{C}$ -on és $60\text{ }^\circ\text{C}$ -on végezzük el.

Első lépésként mozsárban porítson el egy *Aspirin* tablettát, adjon hozzá kb. 80 cm^3 ioncserélt vizet és kevertesse az oldatot 10 percig mágneses keverővel. A 10 perc eltelte után szűrje bele az oldatot egy $100,0\text{ cm}^3$ -es mérőlombikba, adjon hozzá $5,0\text{ cm}^3$ pufferoldatot, majd ioncserélt vízzel töltsse jelre a lombikot. Ez lesz a törzsoldata a további mérésekhez. Az így kapott törzsoldata közel telített.¹¹

A kész törzsoldatból ezután két kísérletsorozatot kell elvégeznie:

- (1) *A szalicilsav végkoncentrációjának a meghatározása:* Pipettázzon $2,0\text{--}2,0\text{ cm}^3$ törzsoldatot két $100,0\text{ cm}^3$ -es mérőlombikba; az egyik a $40\text{ }^\circ\text{C}$ -on, a másik a $60\text{ }^\circ\text{C}$ -on végzendő mérésekhez. Adjon $3,0\text{--}3,0\text{ cm}^3$ $0,25\text{ mol dm}^{-3}$ NaOH-oldatot hozzájuk. Feliratozza őket, majd helyezze be őket a két termosztátba és hagyja ott őket egy óra hosszat. Az 1 óra letelte után vegye ki őket a termosztátból, adjon hozzájuk $3,0\text{--}3,0\text{ cm}^3$ $0,25\text{ mol dm}^{-3}$ HCl-oldatot és $2,0\text{--}2,0\text{ cm}^3$ $0,10\text{ mol dm}^{-3}$ FeCl_3 -oldatot, majd ioncserélt vízzel töltsse fel jelig a mérőlombikokat. Mérje meg az oldatok abszorbanciáját (az abszorbanciamérés körülményeiről később olvashat).
- (2) *A koncentráció meghatározása a kinetikai mérések során:* A maradék törzsoldat felét öntse egy Erlenmeyer-lombikba, a másik felét egy másikba. Zárja le a lombikokat, feliratozza őket, majd helyezze az egyiket a $40\text{ }^\circ\text{C}$ -os, a másikat a $60\text{ }^\circ\text{C}$ -os termosztátba és indítsa el a stopperórát. A két reakciót 1 – 2 perces időkülönbséggel indítsa, hogy mindkét reakcióelegyből legyen ideje mintákat venni a későbbiekben megadott idők eltelte után. Mérjen ki 10 db. külön-külön feliratozott, $25,0\text{ cm}^3$ -es mérőlombikokba $0,50\text{--}0,50\text{ cm}^3$ $0,25\text{ mol dm}^{-3}$ HCl-oldatot

¹¹Általában egy *Aspirin* tableta 500 mg acetyl-szalicilsavat tartalmaz, aminek a vízben való oldhatósága – a hőmérséklettől függően – kb. $2\text{--}4\text{ g dm}^{-3}$. A feloldatlanul maradt anyag nagyrészt az *Aspirin* hatóanyag melletti egyéb alkotóiból áll.

és 0,50 cm³ 0,10 M FeCl₃-oldatot (ezeket a lombikokat nem kell a termosztátba tenni). Ezután anélkül, hogy a termosztátban lévő Erlenmeyer-lombikokat kivenné a termosztátból, vegyen ki az Erlenmeyer-lombikokból 2,0 cm³-es mintákat 15, 20, 25, 30 és 35 perccel a reakcióelegy termosztátba helyezése után, és a mintákat tegye a feliratozott, 25,0 cm³-es mérőlombikokba (melyekben már benne van a HCl- és a FeCl₃-oldat). Töltse a lombikokat jelig ioncserélt vízzel és mérje meg az oldatok abszorbanációját a következő bekezdésben leírtak szerint.

Ha megvan mind a 12 minta, mérje meg az oldatok abszorbanációit (A)¹² spektrofotométerben 526 nm-en, 1,000 cm optikai úthosszú küvettában.

1.4. Kiértékelés

- Adja meg a mért és számolt adatokat egy, a 1.1. táblázathoz hasonló formában. Készítsen külön-külön táblázatot a két különböző hőmérsékleten végzett mérés adatai számára. Ne felejtse, hogy a hígítás különböző a kétféleképpen készített oldatnál: a szalicilsav végkoncentrációjának a meghatározásánál 2,0 cm³ törzsoldatból készített 100,0 cm³ mérendő oldatot, vagyis a hígítás 50-szeres, így $c = [P]_{\infty}/50$; ezzel szemben a kinetikai méréseknél 2,0 cm³-nyi törzsoldatból 25,0 cm³-nyi mérendő mintákat készített, azaz itt a hígítás csak 12,5-szörös, így $c = [P]_t/12,5$. A kiértékelésnél elegendő a mért abszorbanációkkal számolni, nem kell őket átszámolni koncentrációvá, mivel az optikai úthossz minden mérésnél ugyanannyi:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[P]_{\infty}}{[P]_{\infty} - [P]_t} = \frac{1}{t} \ln \frac{\epsilon l [P]_{\infty}}{\epsilon l [P]_{\infty} - \epsilon l [P]_t} = \frac{1}{t} \ln \frac{4A_{\infty}}{4A_{\infty} - A_t} \quad (1.10)$$

Itt A_{∞} a végabszorbanancia, melyet az első kísérletsorozatokból határoz meg (ez arányos a szalicilsav végkoncentrációjával), A_t pedig a t idő után mért abszorbanancia, melyket a második kísérletsorozatban határozott meg.

1.1. táblázat. Mért és számolt adatok. $T = \dots$ K, $A_{\infty} = \dots$

reakcióidő, t (s)	A_t	k (s ⁻¹)
...

- Átlagolja az egy-egy hőmérsékletre mért sebességi állandók értékét (\bar{k}), és adja meg a standard deviáció értékét is.¹³

¹²Sajnos az abszorbanancia általánosan használt jele, A , ugyanaz, mint amit az Arrhenius-egyenlet pre-exponenciális tényezőjeként szoktunk használni. Ügyeljen arra, hogy ne keverje össze a két mennyiséget.

¹³Standard deviáció: $s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$

1.2. táblázat. A sebességi állandó hőmérsékletfüggése

T (K)	\bar{k} (s^{-1})	standard deviáció (s^{-1})
313
333

3. Számolja ki az aktiválási energiát és a pre-exponenciális tényezőt.
4. Az így kiszámolt E_a és A értéket felhasználva számolja ki, hogy mennyi lenne a reakció sebességi állandója 20 °C-on.

1.5. Kérdések haladóknak

1. A kapott adatok alapján becsülje meg, hogy kb. milyen konverzióig követte a reakciót a gyakorlat során, és próbálja megválaszolni a következő kérdéseket:
 - (a) Ezen adatok alapján el lehetne dönteni, hogy a reakció valóban pseudoelsőrendű volt-e?
 - (b) Meg lehetett volna határozni a sebességi állandót a kezdeti sebességek módszerével is?
2. Amellett hogy visszahűtötte a reakcióelegyet szobahőmérsékletre, savat is adott hozzá. Ezzel csak a reakció befagyasztása volt a cél, vagy más oka is volt? Hozzá lehetett volna adni az elegyhez a színes vegyületet képző $FeCl_3$ -ot akár a sav hozzáadása előtt is?
3. Amikor a szalicilsav végkoncentrációját határozta meg, a reakcióidő 60 perc volt. Ez nem sokkal hosszabb, mint a kinetikai mérések 35 perces mérési ideje. Hogyan bizonyosodhatunk meg mégis arról, hogy a reakció 60 perc alatt teljesen lejátszódott?
4. A sebességi állandó hőmérsékletfüggésének a leírására az Arrhenius-egyenlet mellett egy másik összefüggést, az Eyring-egyenletet is gyakran használják. Mi a különbség a két egyenlet, kétféle leírásmód között? Miért lehet általában mindkét egyenletet használni ugyanannak az adatsornak a kiértékelésére?
5. Miért nem szükséges a kiértékelés során az abszorbanciaértékekből koncentrációkat számolni?

2. Gyenge sav disszociációs állandójának a meghatározása konduktometriával

2.1. Átismétlendő anyag

1. Elektrolitok vezetésével kapcsolatos fizikai mennyiségek (előadás)
2. Az ionok független vándorlásának Kohlrausch-törvénye (előadás)
3. Ostwald-féle hígítási törvény (előadás)
4. Konduktometria (ez a jegyzet, A. fejezet)
5. Az aktivitásokkal és koncentrációkkal megadott egyensúlyi állandók kapcsolata (ez a jegyzet, E. fejezet)

2.2. Elméleti háttér

Egy elektrolitoldat elektromos ellenállását (R_{el}) vagy annak reciprokát, a vezetést (G) az elektrokémiában egyszerűen mérhetjük. A vezetőképesség önmagában nem túl hasznos a fizikai kémia szempontjából, mivel ez függ a kísérletekben használt elektród geometriájától. Ezért meg kell határozni az elektródra jellemző cellaállandót, majd ezt felhasználva bevezetni az úgynevezett fajlagos vezetést (κ), amely már nem függ az elektród geometriájától, csak a vizsgált oldatnak a jellemzője. A moláris fajlagos vezetés (Λ_m) a fajlagos vezetés és a koncentráció (c) hányadosa:¹⁴

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (2.1)$$

Friedrich Kohlrausch megállapította, hogy a végtelen híg oldatbeli moláris fajlagos vezetés (Λ_0) az anionok és kationok egyedi hozzájárulásának az összege:

$$\Lambda_0 = \lambda_a^0 \nu_a + \lambda_c^0 \nu_c \quad (2.2)$$

ahol ν_a, ν_c a sztöchiometriai együtthatók, λ_a^0 és λ_c^0 pedig a kation és az anion végtelen híg oldatbeli moláris fajlagos vezetése. Ez az egyenlet olyan oldatokra érvényes, amelyek egyetlen féle aniont és egyetlen féle kationt tartalmaznak. Ha több mint kétféle ion van a rendszerben, akkor ennek megfelelően a 2.2 egyenletben is több additív tag szerepel.

¹⁴Megjegyezzük, hogy sok korábbi szakirodalomban található egy 1000-es szorzótényező is ebben a képletben. Amennyiben következetesen az SI-mértékegységeket használja, akkor ez szükségtelen. Azonban ügyeljen arra ezen gyakorlat során, hogy mindig a helyes, SI-mértékegységeket használja a különféle fizikai és kémiai mennyiségek megadásánál!

Gyenge elektrolitok fajlagos vezetése közvetlenül kiszámítható a végtelen híg oldatbeli moláris fajlagos vezetés és a disszociációfok (α) alapján:

$$\kappa = \Lambda_m c = \alpha \Lambda_0 c \quad (2.3)$$

A gyenge sav K_d savi disszociációs állandója megadható a koncentráció és a disszociációfok ismeretében:

$$K_d = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (2.4)$$

Érdemes megjegyezni, hogy K_d egy egyensúlyi állandó, és mint ilyen, függ a hőmérséklettől, valamint (kis mértékben) a nyomástól és az oldószer permittivitásától is.

Ha kifejezzük α értékét a 2.3 egyenletből, és ezt behelyettesítjük a 2.4 egyenletbe, megkapjuk a jól ismert *Ostwald-féle hígítási törvényt*:

$$K_d = \frac{\Lambda_m^2 c}{\Lambda_0^2 - \Lambda_0 \Lambda_m} \quad (2.5)$$

A korábban szokásos, linearizált felírás módja az egyenletnek a következő:

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \Lambda_m c \frac{1}{K_d \Lambda_0^2} + \frac{1}{\Lambda_0} \quad (2.6)$$

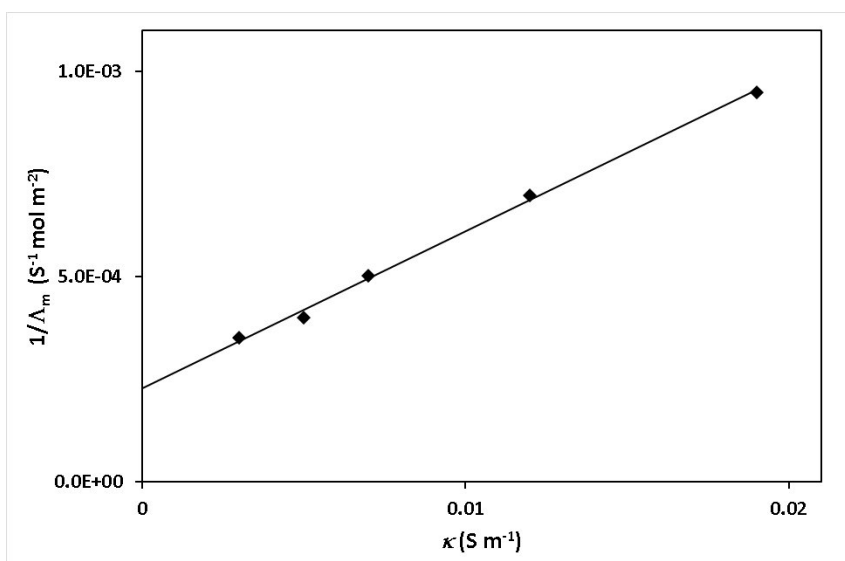
Tehát ha az $1/\Lambda_m$ értékeket ábrázoljuk a $\Lambda_m c$ (azaz κ) függvényében, akkor egyenest kapunk (2.1. ábra), amelynek a tengelymetszete $1/\Lambda_0$, a meredeksége pedig $1/(K_d \Lambda_0^2)$. Így tehát a K_d értékét egyszerűen meghatározhatjuk: a tengelymetszet négyzetét el kell osztani a meredekséggel.

2.3. A gyakorlat leírása

A gyakorlat során egy gyenge sav disszociációs állandóját fogja meghatározni két különböző közegben (vízben és víz-alkohol elegyben). Többféle gyenge savat és többféle alkoholt is fog találni a szekrényében. A gyakorlat elején kérdezze meg a gyakorlatvezetőjét, hogy melyik savval és melyik alkohollal kell dolgoznia.

Öblítse le a vezetőképesség-mérő elektródot többször (4 - 5-ször) vízzel. Ehhez használjon vezetőképességi vizet ($\kappa < 1 \mu\text{S cm}^{-1}$), és ne a szokásos ioncserélt vizet. A vezetőképességi vizet kérje a technikustól.

Készítsen a megfelelő gyenge sav törzsoldatból (melynek a koncentrációja $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$) két oldatot úgy, hogy $2,00\text{-}2,00 \text{ cm}^3$ -t belepipettáz egy-egy $100,0 \text{ cm}^3$ -es mérőlombikba, majd az egyiket a 20 V/V\% -os alkohol-víz eleggyel, a másikat pedig a vezetőképességi vízzel tölti jelig.



2.1. ábra. Az Ostwald-féle hígítási törvény tipikus ábrázolása

Mérje meg először a vezetőképességi víz ($G_{\text{víz}}$) és a 20 V/V%-os alkohol-víz elegy vezetését ($G_{\text{alkohol-víz}}$). Ezekre az adatokra később szüksége lesz a mért vezetőképességek korrigálásához.

A cellaállandó meghatározásához mérje meg a 0,0100 mol dm⁻³ koncentrációjú KCl-oldat vezetését, valamint a hőmérsékletét.

A vezetésmérésekhez az oldatokat mérőhengerbe töltsse bele. Öntse először a vizes savoldatot a mérőhengerbe és mérje meg az oldat vezetését. Ezután pipettázzon 25,0 cm³ oldatot a mérőhengerből egy tiszta 50 cm³-es mérőlombikba, töltsse a lombikot jelig vezetőképességi vízzel (2×-es hígítás), és mérje meg az így kapott oldat vezetését is, miután az elektródot alaposan leöblítette vezetőképességi vízzel. Ismétlje meg a hígítást és mérést még 3-szor (így összesen öt különböző koncentrációnál lesz mérési adata).

Ezután végezze el ugyanezt a méréssorozatot az alkoholtartalmú savoldattal is, de most minden hígításhoz, és az öblítéshez is a 20 V/V%-os alkohol-víz elegyet használja a vezetőképességi víz helyett.

Minden mérésnél olvassa le és írja fel a jegyzőkönyvébe az elektródba beépített hőmérő által mért hőmérsékletet is.

2.4. Kiértékelés

1. Számolja ki az Ön által használt elektród cellaállandóját (C). Ehhez szüksége lesz a 0,0100 mol dm⁻³ koncentrációjú KCl-oldat standard fajlagos vezetésére (κ_{KCl}), az ezen oldatra Ön által mért vezetésre (G_{KCl}), valamint a vezetőképességi víz Ön által mért vezetésére ($G_{\text{víz}}$). A következő képlettel számolhatja

ki a cellaállandót:

$$C = \frac{\kappa_{\text{KCl}}}{G_{\text{KCl}} - G_{\text{víz}}} \quad (2.7)$$

2. Számolja ki mindegyik koncentrációjú savoldatnak a fajlagos vezetését (κ) a mért vezetésértékekből (G), vizes oldatokban. Ehhez szüksége lesz a cellaállandóra (C), valamint a vezetőképeségi víz Ön által mért vezetésére ($G_{\text{víz}}$):

$$\kappa = C(G - G_{\text{víz}}) \quad (2.8)$$

Végezze el ugyanezt a számolást az oldószerként 20 V/V%-os alkohol-víz elegyet tartalmazó oldatokra is:

$$\kappa = C(G - G_{\text{alkohol-víz}}) \quad (2.9)$$

3. Számolja ki a moláris fajlagos vezetések (Λ_m) minden savoldatára a 2.3. egyenlet segítségével.
4. Adja meg az összes adatot a 2.1. táblázathoz hasonló formában. Két táblázata lesz: az egyikbe a vizes oldatos, a másikba a 20 V/V%-os alkohol-víz elegyes mérések eredményeit gyűjtse. Ha gondolja, a táblázatnál használhat más mértékegységeket is (pl. μS használata S helyett, mmol dm^{-3} használata mol dm^{-3} helyett, mS cm^{-1} használata S m^{-1} helyett).

2.1. táblázat. Mért és számolt konduktometriás adatok

c (mol dm^{-3})	G (S)	κ (S m^{-1})	Λ_m ($\text{S mol}^{-1} \text{m}^2$)	$1/\Lambda_m$ ($\text{S}^{-1} \text{mol m}^{-2}$)
...

5. Ábrázolja az $1/\Lambda_m$ értékeket κ függvényében. Határozza meg a pontokra illeszthető egyenes tengelymetszetét és meredekségét. Számolja ki Λ_0 és K_d értékét a meredekségből és tengelymetszetből. Két ábrát kell készítenie: egyet a vizes oldathoz, egyet pedig az oldószerként 20 V/V%-os alkohol-víz elegyet tartalmazó oldatokhoz.

2.5. Kérdések haladóknak

1. Milyen hibát okozna, ha a gyenge sav törzsoldat koncentrációja eltérne a címkén feltüntetett értéktől ($1,0 \text{ mol dm}^{-3}$), és Ön így nem ismerné a pontos koncentrációt?

2. Ebben a gyakorlatban a kiértékeléshez egy linearizálási eljárást (az Ostwald-féle hígítási törvény linearizált formáját) alkalmazunk. Adjon meg egy nem-linearizált képletet arra vonatkozóan, hogy hogyan függ G (a közvetlenül mért függő változó) a c koncentrációtól (a független változótól). Ennek az egyenletnek paraméterként tartalmaznia kell $G_{\text{oldószér}}$ -t, C -t, K_d -t és Λ_0 -t. Ezen paraméterek közül kettőt ($G_{\text{oldószér}}$ és C) független kísérletekből meghatározhatunk. Hogyan határozná meg a maradék két paramétert a mérésekből, linearizálás nélkül?
3. Miért szükséges korrigálni a mért vezetéseket $G_{\text{oldószér}}$ értékével konduktometriás mérések esetében?
4. Vajon a 2.3. egyenlet érvényes erős elektrolitokra is (ahol $\alpha = 1$)?
5. Az elméleti háttérrel szóló rész említette az ionok független vándorlásának Kohlrausch-féle törvényét. Neveztek el más konduktometriás egyenletet is Kohlrausch-ról?

3. Az adszorpciós folyamat mennyiségi leírása a Langmuir-izoterma segítségével

3.1. Átismétlendő anyag

1. Adszorpció (előadás)
2. Langmuir-izoterma (előadás)
3. Spektrofotometria és Lambert–Beer-törvény (ez a jegyzet, B. fejezet)

3.2. Elméleti háttér

Az adszorpció egy olyan fizikai-kémiai folyamat, amelynek során atomok, ionok vagy molekulák kötődnek egy felülethez.¹⁵ A folyamat eredményeként az adszorbát vékony rétegben megkötődik az adszorbens felületén (3.1. ábra).

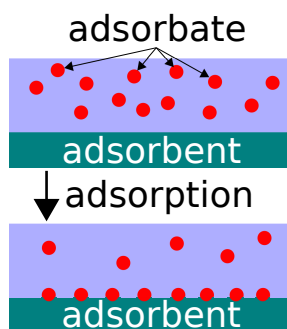
Az adszorpció leírására alkalmas első jelentősebb elméleti modellt Irving Langmuir fejlesztette ki, az általa felírt képletet *Langmuir-izotermának* nevezik:

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (3.1)$$

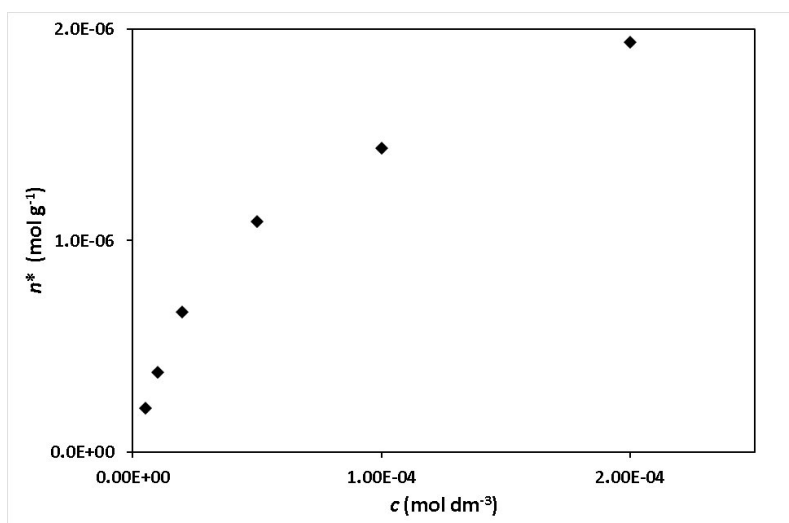
Itt θ a *felületi borítottság*, K az adszorpció egyensúlyi állandója, p pedig az adszorbát parciális nyomása a gázfázisban.

Ezt az egyenletet eredetileg gázok szilárd felületen történő adszorpciójának a leírására dolgozták ki, ugyanakkor jól leírja az oldott anyag oldatból való adszorpcióját is abban az esetben, ha az oldószer kevésbé vagy egyáltalán nem abszorbeálódik az

¹⁵Ügyeljen rá, hogy ne keverje össze az adszorpciót, az abszorpciót és az abszorbanciát: az *adszorpció* felületi megkötődést jelent, az *abszorpció* térfogatban történő elnyelődést, az *abszorbancia* pedig a spektrofotometriában mért mennyiség.



3.1. ábra. Adszorpció során egy vékony rétegnyi adszorbát kötődik meg az adszorbens felületén



3.2. ábra. A Langmuir-izoterma

oldott anyaghoz képest. Ebben az esetben az adszorbeált részecskék anyagmennyisége (n) megadható a koncentráció függvényében az n_{max} *maximális adszorpciós kapacitást* felhasználva:

$$n = n_{max} \frac{c}{c + K} \quad (3.2)$$

Itt c az adszorbát egyensúlyi koncentrációja az oldatban, K pedig – hasonlóan a gázok adszorpciójához – az adszorpció egyensúlyi állandója.

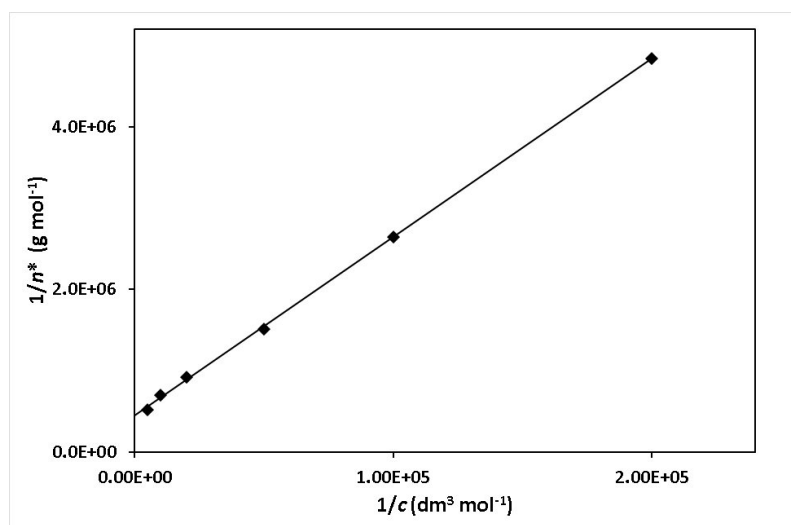
Az adszorbeált anyag mennyisége és a maximális adszorpciós kapacitás is extenzív fizikai tulajdonságok. Ahhoz, hogy ezekből intenzív értékeket képezzünk, mindkét esetben osztani kell az adszorbens tömegével. Ily módon bevezethetjük a specifikus adszorpciót (n^* , mértékegysége: mol g⁻¹) és a maximális fajlagos adszorpciós kapacitást (n_{max}^*), és ezek segítségével az izotermát az alábbi módon írhatjuk fel:

$$n^* = n_{max}^* \frac{c}{c + K} \quad (3.3)$$

Ez egy telítési görbe egyenlete (3.2. ábra): ahogy az oldatban az adszorbátum koncentrációja nő, a specifikus adszorpció először egyenesen arányosan növekszik. Ha tovább növeljük c értékét, n^* egyre kevésbé meredeken nő, és végül – ahogy minden adszorpciós hely betöltődik – független lesz c értékétől. Mielőtt a számítógépek széles körben elérhetővé váltak, szokásos volt a Langmuir-izoterma linearizálása:

$$\frac{1}{n^*} = \frac{1}{n_{max}^*} + \frac{K}{n_{max}^* c} \quad (3.4)$$

A linearizált ábrázolásban $1/n^*$ -et ábrázoljuk az $1/c$ függvényében; az így kapott



3.3. ábra. A Langmuir-izoterma linearizált ábrázolása

egyenes tengelymetszete $1/n_{max}^*$, azaz a maximális specifikus adszorpciós kapacitás reciproka (3.3. ábra).

3.3. A gyakorlat leírása

A gyakorlat során metilénkék festék adszorpcióját fogja vizsgálni egy széles körben használt adszorbensre, nevezetesen szűrőpapírra.

Kap egy ismert koncentrációjú metilénkék törzsoldatot. Ebből készítsen hígítási sort 50,0 cm³-es mérőlombikokba a következő koncentrációkkal: $2 \cdot 10^{-4}$, 10^{-4} , $5 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-5}$, 10^{-5} , $5 \cdot 10^{-6}$ mol dm⁻³. A kalibrációhoz mérje meg az összes oldatának az abszorbanciáját 664 nm-en 1,000 cm-es küvettában, spektrofotométerrel (de ezt csak később csinálja, az adszorpció táni mintákkal együtt).

Pipettázzon 25,0-25,0 cm³-t az oldatokból egy-egy feliratozott 100 cm³-es Erlenmeyer-lombikba. Adjon adszorbenst mindegyik lombikhoz: az adszorbens tömege 0,10 g és 0,15 g között legyen minden mintánál. Nem kell, hogy minden lombikba ugyanannyi adszorbenst tegyen, de a pontos tömeget minden lombiknál fel kell írnia a jegyzőkönyvébe. Az oldatokat rázassa 30 percig, vegyen mindegyiknek a tiszta részéből óvatosan 3,0 cm³ mintát, s mérje meg az abszorbanciát 664 nm-en 1,000 cm úthosszú küvettában. A mért mintarészleteket öntse vissza a megfelelő Erlenmeyer-lombikba, s rázassa őket még további 15 percig, majd mérje meg mindegyik oldat abszorbanciáját 664 nm-en 1,000 cm úthosszú küvettában.

3.4. Kiértékelés

1. Tekintse át a mért abszorbancaértékeket, és válassza ki azokat, amelyeket a kiértékelésben figyelembe lehet venni. Ne feledje, hogy a 2,0-nél nagyobb abszorbancaértékek a legtöbb készülékben már nem mérhetőek pontosan.
2. Készítsen egy kalibrációs görbét, amelyen a festékkoncentráció függvényében ábrázolja az adszorbens hozzáadása előtti, megbízhatóan mérhető oldatok abszorbancait. A Lambert–Beer-törvény alapján a pontokra egy origóból induló egyenes illeszthető. Számítsa ki ennek az egyenesnek a meredekségét; ezt az úthosszal ($l = 1,000 \text{ cm}$) osztva a metilénkék vízben mért moláris abszorpciós együtthatóját (más néven moláris abszorbancaját) kapja meg a kiválasztott hullámhosszon (ϵ , mértékegysége: $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).
3. Hasonlítsa össze a 30 és 45 perc rázatás után mért abszorbancaértékeket. Döntse el, melyik sorozat alkalmasabb az izotermával kapcsolatos számolásokra, s a következőkben csak az ebben mért abszorbancaértékeket használja.
4. Az ϵ értékének az ismeretében számolja ki az adszorpció utáni festékkoncentrációt a kiválasztott mérésorozat összes oldatában. Ennek természetesen kisebbnek kell lennie, mint az adszorpció előtti koncentráció, mivel az adszorpció során valamennyi festéket megkötünk az oldatból. Számolja ki minden minta esetében a specifikus adszorpciót a következő képlet segítségével:

$$n^* = \frac{(c_{\text{előtt}} - c_{\text{után}})V_{\text{old}}}{m_{\text{adszorbens}}} \quad (3.5)$$

ahol $c_{\text{előtt}}$ a festék koncentrációja a megkötődés (adszorpciós) előtt, $c_{\text{után}}$ a festék koncentrációja a megkötődés után, V_{old} az oldat térfogata ($25,0 \text{ cm}^3$) és $m_{\text{adszorbens}}$ az adszorbens (szűrőpapír) tömege. Adja meg az adatait a 3.1. táblázathoz hasonló formában.

3.1. táblázat. Mért és számított adatok a metilénkék adszorpciójára. Abszorbanca-mérés hullámhossza: $\lambda = \dots \text{ nm}$

$c_{\text{előtt}}$ (mol dm^{-3})	$m_{\text{adszorbens}}$ (g)	A	$c_{\text{után}}$ (mol dm^{-3})	n^* (mol g^{-1})
$2 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-5}$
$2 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-6}$

5. Ábrázolja az n^* értékeket a $c_{\text{után}}$ értékek függvényében. Ez a nem-linearizált Langmuir-ábrázolás. Figyelje meg a függvény sajátosságait. Próbálja megbecsülni a maximális specifikus adszorpciós kapacitást (n_{max}^*) és az adszorpció egyensúlyi állandóját (K).
6. A linearizált formához ábrázolja az $1/n^*$ értékeket $1/c_{\text{után}}$ függvényében. Illesszen egy egyenest a pontokra, és az egyenes tengelymetszetéből határozza meg a maximális specifikus adszorpciós kapacitást.

3.5. Kérdések haladóknak

1. Miért nem célszerű a Langmuir-izoterm linearizálása? Milyen korszerűbb módszerrel lehet kiértékelni az adatokat?
2. Az adszorpció egyensúlyi állandója (K) – mint minden egyensúlyi állandó – függ a hőmérséklettől, ezért is nevezzük a képletet *izotermának*. Miért nem szükséges mégsem termosztálni ennél a gyakorlatnál?
3. Mi a véleménye, mennyire pontos az Ön által meghatározott maximális specifikus adszorpciós kapacitás (n_{max}^*), illetve az adszorpció egyensúlyi állandója (K)? Hogyan lehetne növelni a meghatározott értékeknek a pontosságát?
4. Vizsgálja meg a kísérletei során használt üvegeszközöket. Mivel magyarázná a megfigyeléseit?

4. A jód megoszlási egyensúlyának tanulmányozása kétfázisú rendszerben

4.1. Átismétlendő anyag

1. Két fázis közötti megoszlási egyensúly (előadás)
2. Az aktivitásokkal és koncentrációkkal megadott egyensúlyi állandók kapcsolata (ez a jegyzet, E. fejezet)

4.2. Elméleti háttér

Ha az X anyag két különböző, egymással nem elegyedő folyadékban (A és B) oldódik, és a két oldószer érintkezik egymással, akkor az X anyag *megoszlik* a két fázis között, azaz egy része az egyik, egy része a másik fázisban lesz. A termodinamikai egyensúly beállta után az X anyag kémiai potenciálja megegyezik a két oldószerben:

$$\mu_{X,A} = \mu_{X,B} \quad (4.1)$$

Egy anyag kémiai potenciálja a következő módon függ az aktivitásától:

$$\mu_{X,A}^* + RT \ln a_{X,A} = \mu_{X,B}^* + RT \ln a_{X,B} \quad (4.2)$$

Ittl $\mu_{X,i}^*$ az X anyag kémiai potenciálja az i oldószerben, $a_{X,i}$ pedig az X anyag termodinamikai aktivitása az i oldószerben. Az egyenlet átrendezésével láthatjuk, hogyan adható meg az X anyag két fázisban mérhető termodinamikai aktivitásának az aránya:

$$\frac{a_{X,A}}{a_{X,B}} = e^{(\mu_{X,B}^* - \mu_{X,A}^*)/(RT)} \quad (4.3)$$

Látható, hogy adott hőmérsékleten az egyenlet jobb oldala állandó,¹⁶ így a $K = a_{X,A}/a_{X,B}$ arány is állandó kell hogy legyen, és ennek a neve az *X anyag megoszlási hányadosa az A és B oldószer között*. A levezetés során azt feltételezzük, hogy az X anyag nem disszociál és nem képez adduktumot egyik oldószerben sem.

4.3. A gyakorlat leírása

A gyakorlat során a jód víz és toluol közötti megoszlási hányadosát fogja meghatározni úgy, hogy az egyes fázisokban az oldott anyag koncentrációját közvetlenül,

¹⁶Az "állandó" szó itt azt jelenti, hogy az arány független az aktivitásoktól vagy a koncentrációktól, de mivel ez a mennyiség analóg az egyensúlyi állandóval, ezért a hőmérséklettől függ.

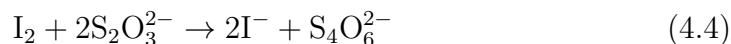
jodometriás titrálással méri.

Mérjen ki 0,1 g elemi jódot analitikai mérlegen egy Erlenmeyer-lombikba (nem kell pontosan 0,1000 g-ot kimérnie, de a jegyzőkönyvébe írja fel a pontos tömeget). Oldja fel a szilárd anyagot 20 cm³ toluolban. Adjon hozzá 150 cm³ desztillált vizet, zárja le a lombikot, majd tegye a rázógépre 20 percre. Amikor a 20 perc rázatás véget ért, a lombik tartalmát öntse egy elválasztó tölcserbe, majd óvatosan válassza szét a két fázist. Vegyen ki 5,0 cm³ mintát a szerves fázisból és 100,0 cm³-t a vizes fázisból. A szerves fázist titrálja meg 0,01 mol dm⁻³ koncentrációjú nátrium-tioszulfát-oldattal, a vizes fázist pedig 0,001 mol dm⁻³ koncentrációjú nátrium-tioszulfát-oldattal. A szerves fázisban a titrálás végpontja könnyen látható a jód intenzív színének eltűnése miatt. A vizes fázis titrálásakor adjon az oldathoz egy kevés keményítőoldatot a titrálás vége felé, amikor az oldat már csak világossárga, hogy jobban lássa a végpontot az intenzív kék szín eltűnése révén.¹⁷ A titráló oldatok pontos koncentrációja kissé eltérhet a fent megadott értékektől; ezeket a gyakorlat során kérdezze meg a gyakorlatvezetőtől.

A két fázis maradékát (amit nem titrált meg) öntse vissza az Erlenmeyer-lombikba, adjon hozzá 5 cm³ toluolt és 100 cm³ vizet, és ismételje meg a korábbi eljárást az elejétől (azaz a rázógépes keveréstől kezdve) még kétszer. Ily módon három adatpárja lesz a kiértékeléshez.

4.4. Kiértékelés

1. A titrálási eredményekből számítsa ki mind a vizes, mind a szerves fázis jód-koncentrációját. Ne feledje, hogy a titrált térfogatok és a nátrium-tioszulfát-koncentrációk különbözőek voltak! A jodometriás titrálás sztöchiometriáját a következő reakcióegyenlettel adhatjuk meg:



2. Számítsa ki a jód víz és toluol közötti megoszlási hányadosát mindhárom kísérletből, feltételezve, hogy az aktivitások megegyeznek a koncentrációkkal. Adja meg eredményeit a 4.1. táblázathoz hasonló formában.
3. Számítsa ki a megoszlási hányados értékének az átlagát és standard deviációját¹⁸ a három mérés alapján.

¹⁷Ezt a színt a jód és a keményítő között reverzibilis reakcióban kialakuló komplex okozza.

¹⁸Standard deviáció: $s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$

4.1. táblázat. A jód koncentrációja a különböző fázisokban, valamint a megoszlási hányadosok értéke

kísérlet sorszáma	$c_{\text{I}_2, \text{víz}}$ (mol dm ⁻³)	$c_{\text{I}_2, \text{toluol}}$ (mol dm ⁻³)	K
1
2
3

4.5. Kérdések haladóknak

1. Miért változik a jód koncentrációja a három kísérlet során?
2. A számítás során azt feltételezzük, hogy az aktivitások és a koncentrációk azonosak. Valójában ez nem szükséges feltétel. Keressen egy kevésbé szigorú feltételt az aktivitási együtthatókra, amelynek ténylegesen teljesülnie kell ahhoz, a kiértékelést a korábban leírtak szerint végezhesük el.
3. A jód apoláros molekula, a víz erősen poláros oldószer. Hogyan magyarázható mégis a jód vízben való oldódása?

5. Katalízis, inhibíció és promotorhatás a hidrogén-peroxid bomlásában

5.1. Átismétlendő anyag

1. Elsőrendű reakciók sebességi egyenlete (előadás)
2. A katalizátor, inhibitor és promotor fogalmak jelentése (előadás)
3. Gáztörvények (előadás)

5.2. Elméleti háttér

A reakciókinetikai vizsgálatok fő célja a reakció sebességi egyenletének meghatározása, majd a folyamat mechanizmusának a felderítése. Homogén rendszerben egy jelentős köztitermékek nélküli reakció sebességi egyenlete gyakran hatványszorzat alakú, vagyis a következő képlettel írható le:

$$r = k[A]^{\beta_a}[B]^{\beta_b} \dots [N]^{\beta_n} \quad (5.1)$$

Az egyenletben $\beta_a, \beta_b, \dots, \beta_n$ az egyes anyagokra vonatkozó részrendűségek, míg a $\beta = \beta_a + \beta_b + \dots + \beta_n$ összeg a reakció bruttó rendűsége. Az egyenletben szereplő sebességi állandót a rendűségek és a kezdeti koncentrációk ismeretében a kísérletileg mért kinetikai görbékből (koncentráció-idő függvényből) meg lehet határozni. Ennek egy kézenfekvő lehetősége a kezdeti sebességek módszerének használata: a nulla időpontban mért sebességet (r_0) a kezdeti koncentrációk megfelelő hatványon vett szorzatával osztva megkapjuk a sebességi állandó értékét:

$$k = \frac{r_0}{[A]_0^{\beta_a} [B]_0^{\beta_b} \dots [N]_0^{\beta_n}} \quad (5.2)$$

A reakciókinetikában gyakran fordulnak elő (pszeudo-)elsőrendű reakciók. Ilyen például a hidrogén-peroxid bomlása is, amely a következő sztöchiometriai egyenlet szerint megy végbe:



Az egyszerű sebességi egyenlet ellenére a folyamat mechanizmusa valójában összetett, több elemi reakcióból áll.

A hidrogén-peroxid bomlásának sebességét befolyásolják olyan anyagok is, amelyek nem szerepelnek a sztöchiometriai egyenletben: pl. nehézfémek már nagyon kis koncentrációban is katalizálhatják a folyamatot. Más anyagok – például a foszforsav

– csökkentik a bomlás sebességét úgy, hogy reagálnak a nyomokban jelen lévő, katalitikus hatású szennyezőkkel. A jelenség miatt a kereskedelemben kapható, jó minőségű hidrogén-peroxid gyakran stabilizátorokat is tartalmaz a bomlás lelassítására. Az anyag kémiai felhasználása során számolni kell ezen stabilizátorok jelenlétével.

A katalizált folyamatok sebességét promotorok és inhibitorok is befolyásolhatják. A promotorok önmagukban nincsenek hatással a reakciósebességre, de megfelelő katalizátor jelenlétében jelentősen növelhetik annak hatását (a jelenséget szinergizmusnak is nevezik). Például CuCl_2 jelenlétében a vas(III)ionok sokkal hatékonyabban katalizálják a hidrogén-peroxid bomlását. Az inhibitorok megakadályozzák a katalizátorok működését. A tanulmányozott folyamatban például az acetanilidnak van inhibitorhatása a vas(III)-katalízisre.

Kísérleti tapasztalatok alapján a hidrogén-peroxid bomlása elsőrendű folyamat:

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dn_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt} = -\frac{V_{\text{old}}}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -k[\text{H}_2\text{O}_2] \quad (5.4)$$

ahol V_{old} az oldat térfogata, $n_{\text{H}_2\text{O}_2}$ pedig a hidrogén-peroxid anyagmennyisége. A sebességi egyenlet megoldása (vagyis a kinetikai görbe alakja) a következő:

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_t = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 e^{-k_1 t} \quad (5.5)$$

A képletben szereplő új paraméter definíciója: $k_1 = 2k/V_{\text{old}}$. A hidrogén-peroxid bomlását könnyű nyomon követni a képződő oxigéngáz térfogatának mérésével, ugyanis teljesül a következő egyenlet:

$$-\frac{1}{2} \frac{dn_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt} = \frac{dn_{\text{O}_2}}{dt} \quad (5.6)$$

Ha a nyomás állandó és az oxigént ideális gáznak tekintjük ($n_{\text{O}_2} = pV_{\text{O}_2}/(RT)$), akkor a kifejezés a következő formában adható meg:

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{2p}{RTV_{\text{old}}} \frac{dV_{\text{O}_2}}{dt} = a \frac{dV_{\text{O}_2}}{dt} \quad (5.7)$$

Tehát ha a nulla időpontban ismert az oxigéntérfogat változásának a kezdeti sebessége, akkor abból egy $a = 2p/(RTV_{\text{old}})$ faktorról való szorzás segítségével ki lehet számolni a hidrogén-peroxid bomlásának kezdeti sebességét is.

A kezdeti sebesség becslésének legegyszerűbb módszere az, hogy a folyamatot viszonylag kis konverzióig követjük. Ekkor a keletkezett oxigén térfogatát az idő függvényében ábrázolva jó közelítéssel egyenest kapunk, amelynek a meredeksége éppen a kezdeti sebesség.

5.3. A gyakorlat leírása

A reakció során a vas(III) és a réz(II)ion hidrogén-peroxid bomlására kifejtett hatását fogja megvizsgálni.

A fejlődött oxigén mennyiségét gázbürettával lehet mérni. A gázbüretta egy osztásokkal ellátott, folyadékkal töltött, függőlegesen szerelt üvegcső, amely alsó végén hajlékony gumicsövön keresztül egy nívóedényhez csatlakozik. A felső végéhez – szintén hajlékony cső segítségével – T-csapon keresztül egy gömblombikot csatlakoztatunk: ez a reakcióedény. A lombikba felülről egy zárható bevezetésen keresztül reagensoldatokat lehet adagolni.

A gyakorlat megkezdésekor a T-csapot nyissa ki úgy, hogy a külső levegő beáramolhasson mind a reakcióedénybe, mind a gázbürettába. A választótölcsért levéve pipettázzon a gondosan kitisztított reakcióedénybe $10,0\text{ cm}^3$ 3%-os hidrogén-peroxidot. Helyezzen bele egy keverőmágnest és zárja le az edényt. Kapcsolja be a mágneses keverőt. Az azonos mérési körülmények biztosítása érdekében a gyakorlat során a mágneses keverő forgási sebességét ne változtassa!

Készítse elő a reagenseket (katalizátort, promotort és/vagy inhibitort) tartalmazó oldat $40,0\text{ cm}^3$ -ét egy főzőpohárban. A nívóedény segítségével állítsa nullára a bürettában lévő folyadék szintjét. A főzőpohárból öntse be a reagenst a reakcióterembe, gyorsan zárja le a bevezetést és indítsa el a stopperórát. A T-csapot úgy állítsa be, hogy ezúttal csak a reakcióedény és a gázbüretta legyen összekötve egymással. A fejlődött oxigén mennyiségét a gázbürettán úgy olvassa le, hogy a fejlődött gáz nyomása megegyezzen a külső légnyomással. Ehhez a nívóedényben lévő folyadékszintet egy magasságba kell hozni a bürettában lévő folyadék szintjével.

Minden kinetikai kísérlet során percenként jegyezze fel a térfogat-idő adatpárokat a reakció első tíz percében (így tehát a nulla ponttal együtt összesen 11 adatpont lesz minden detektált görbén), vagy addig, amíg a fejlődött oxigén térfogata meg nem haladja a büretta térfogatát. Termosztálásra a gyakorlat jelenlegi kiépítésében nincs lehetőség, ezért jegyezze fel a laboratórium hőmérsékletét is.

Összesen nyolc méréssorozatot kell elvégeznie, ezekhez a megfelelő reagensoldatok összetételét tartalmazza a 5.1. táblázat. A kapott törzsoldatok koncentrációjának ismeretében készítse el a megfelelő reagensoldatokat. A 5.1. táblázatban pontosan írja le, hogyan készültek az egyes oldatok. A mérések megkezdésekor jegyezze fel a labor hőmérsékletét, illetve nyomását is.

5.4. Kiértékelés

1. Mind a nyolc méréssor esetében ábrázolja a fejlődött oxigén térfogatát az idő függvényében (akár egyetlen ábrán is ábrázolhatja a nyolc adatsort, nem kell

5.1. táblázat. A reagensoldatok összetétele ($V = 40.0 \text{ cm}^3$) az egyes kinetikai kísérletekben

kísérlet sorszáma	[Fe(III)] (mol dm^{-3})	[Cu(II)] (mol dm^{-3})	$V_{\text{Fe(III)}}$ (cm^3)	$V_{\text{Cu(II)}}$ (cm^3)	$V_{\text{víz}}$ (cm^3)
1	0	0
2	0,00125	0
3	0,00375	0
4	0,00750	0
5	0	0,00750
6	0,00125	0,00125
7	0,00125	0,00375
8	0,00125	0,00750

mindegyiket külön-külön ábrán bemutatnia). Illesszen egyenest a kapott pontokra (ha kell, hagyja figyelmen kívül egy részüket), majd mind a nyolc kinetikai mérés esetében határozza meg az egyenes meredekségét; ez lesz az oxigénképződés kezdeti sebessége.

- Az oxigénképződés kezdeti sebességéből a 5.7 egyenlet segítségével számolja ki a hidrogén-peroxid koncentrációváltozásának kezdeti sebességét. Ennek száma értéke negatív lesz, hiszen a reaktáns fogy.
- Foglalja össze mérési eredményeit a 5.2. táblázathoz hasonló formában.

5.2. táblázat. A hidrogén-peroxid bomlásának kezdeti sebessége az egyes kinetikai kísérletekben. $T = \dots \text{ K}$, $p = \dots \text{ Pa}$

[Fe(III)] (mol dm^{-3})	[Cu(II)] (mol dm^{-3})	dV_{O_2}/dt ($\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$)	$d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt$ ($\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)
...

- Számolja ki minden egyes elvégzett kísérlethez az egyes reagensek koncentrációját a reakcióelegyben (vagyis a 10 cm^3 hidrogén-peroxid és a 40 cm^3 reagensoldat keverése után).
- Ábrázolja a hidrogén-peroxid bomlásának kezdeti sebességét a vas(III)ion koncentrációjának függvényében. Ehhez azokat a méréseket használhatja fel, ahol Cu(II)ion nem volt az oldatban, vagyis a vas(III)iont nem tartalmazó összehasonlító kísérlettel együtt négy pont lesz az ábrán. Vonjon le következtetést a vas(III)katalízis rendűségére vonatkozóan.
- A csak réz(II)iont tartalmazó, azaz vas(III)ion távollétében végzett kísérlet eredményéből vonjon le következtetést arra, hogy a réz(II) katalizátora-e a

folyamatnak.

7. Hasonlítsa össze annak a három kísérletnek az eredményét, amelyeknél a réz(II)ion koncentrációja változott úgy, hogy a vas(III)ion koncentrációja állandó volt (beleértve azt is, amikor réz(II) egyáltalán nem volt jelen). Vonjon le következtetést a réz(II)ion promotorsajátságának hatékonyságáról.

5.5. Kérdések haladóknak

1. Gyakran előfordul, hogy a mért kinetikai görbék első két-három percében lassabb az oxigéngáz térfogatának növekedése, mint később. Ezt a hidrogénperoxid oldatbeli koncentrációjának csökkenése nem okozhatja, mert ennek a hatására időben lassulnia kellene a folyamatnak, nem pedig gyorsulnia. Akkor hát mi lehet a jelenség oka?
2. Miért nem lehet megbízható pszeudo-elsőrendű sebességi állandót számolni a gyakorlat során mért kinetikai görbékből?
3. Hogyan lehetne mégis pszeudo-elsőrendű sebességi állandót számolni a gyakorlat során nyert adatokból, ha felhasználjuk azt a tényt is, hogy a hidrogénperoxid bomlásáról irodalmi adatok alapján tudjuk, hogy elsőrendű a H_2O_2 -ra nézve?

6. Ionszelektív elektród szelektivitási együtthatójának a meghatározása

6.1. Átismétlendő anyag

1. Az elektródpotenciál és definíciója (előadás)
2. Nernst-egyenlet (előadás)
3. Debye–Hückel-határtörvény (előadás)
4. Potenciometriás mérések (ez a jegyzet, C. fejezet)

6.2. Elméleti háttér

Az ionszelektív elektródok potenciálját ideális esetben (zavaró ionok távollétében) a *Nernst-egyenlettel* adhatjuk meg:

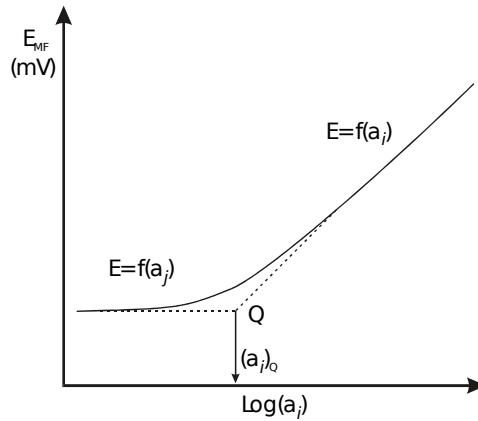
$$E = E^\circ + \frac{RT}{z_i F} \ln(a_i) = E^0 + \frac{RT \ln 10}{z_i F} \lg(a_i) \quad (6.1)$$

Az egyenletben z_i az elektród által érzékelt i elsődleges ion előjellel vett töltése, a_i pedig az elsődleges ion aktivitása. A kationokra érzékeny elektród esetén növekvő elsődleges ion aktivitásnál az elektród potenciálja nő, míg anionokra érzékeny elektródok esetén csökken. Az ionszelektív elektródok szinte soha nem tekinthetők szigorúan vett reverzibilis elektródoknak, ezért elektródpotenciáljuk megadására gyakran a következő összefüggést alkalmazzák:

$$E = E^\circ \pm S \lg(a_i) \quad (6.2)$$

Itt S az elektród meredekségét jelenti, amelyet külön méréssel célszerű megállapítani. Reális, több komponenset is tartalmazó mintaoldatok esetén az ionszelektív elektródok potenciálját nem csak az elsődleges ionok aktivitása befolyásolja, hanem többé-kevésbé az oldatban lévő minden más ion is. Ezeket zavaró ionoknak szokás nevezni, mivel megváltoztatják az elektród potenciálját. Emiatt a 6.1. illetve 6.2. egyenlet alkalmazása az elsődleges ionok aktivitásának meghatározásakor hibát okoz. A mintaoldatban jelen lévő egyéb ionoknak az elektródpotenciálra gyakorolt hatását az úgynevezett potenciometriás szelektivitási együtthatóval (k^{pot}) tudjuk figyelembe venni. Ennek felhasználásával az elektród potenciálját a *Nikolskij-egyenlet* írja le:¹⁹

¹⁹A Nernst- és Nikolskij-egyenletben gyakran 2,303-as szorzó szerepel $\ln 10$ helyett.



6.1. ábra. Kationra szelektív elektród szelektivitási együtthatójának meghatározása kevert oldatos módszerrel

$$E = E^\circ + \frac{RT \ln 10}{z_i F} \lg \left[a_i + \sum_j \left(k_{i,j}^{pot} a_j^{z_i/z_j} \right) \right] \quad (6.3)$$

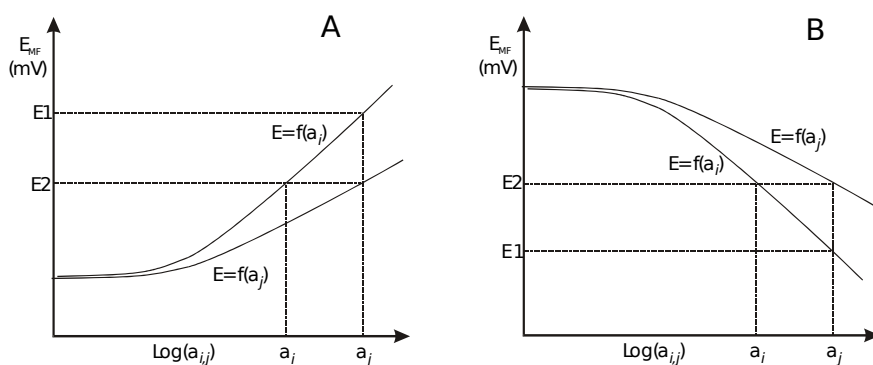
ahol a_j a j -edik zavaró ion aktivitása, z_j a töltése, $k_{i,j}^{pot}$ a j -edik zavaró ionra vonatkozó szelektivitási együttható. A szelektivitási együttható értéke azt mutatja meg, hogy az elektród az i elsődleges iont hányszor érzékenyebben jelzi, mint a j zavaró iont. Például $k_{i,j}^{pot} = 10^{-2}$ esetén a j zavaró ion aktivitása százszor nagyobb kell, hogy legyen az i elsődleges ion aktivitásánál ahhoz, hogy ugyanakkora mértékben vegyen részt a potenciál kialakításában, mint az i ion.

A szelektivitási együttható meghatározására két módszer terjedt el: a kevert oldatos és a külön oldatos módszer.

A kevert oldatos módszer esetén a j zavaró ion állandó aktivitása mellett változtatjuk az i elsődleges ion aktivitását. A mérési adatok ábrázolásával nyert diagramból (6.1. ábra) meghatározzuk a Q metszéspontot. Ennek adataiból a szelektivitási koefficiens a következő összefüggéssel számítható:

$$k_{i,j}^{pot} = \frac{(a_i^{z_j})_Q}{a_j^{z_i}} \quad (6.4)$$

A külön oldatos eljárás alkalmazásakor két görbe felvételére van szükség. Először a j zavaró ion távollétében fel kell venni az i elsődleges ionra vonatkozó kalibrációs görbét, majd egy másik mérés során az elsődleges ion távollétében meg kell határozni a j zavaró ionra vonatkozó kalibrációs görbét. Amint a 6.2. ábra mutatja, a két görbe segítségével a szelektivitási együttható értéke két módon is meghatározható. Az egyik esetben az azonos potenciálokhoz tartozó aktivitások arányából indulunk ki:



6.2. ábra. A szelektivitási együtthatók meghatározása külön oldatos módszerrel (A) egyszerűen pozitív és (B) egyszerűen negatív töltésű ionokra

$$k_{i,j}^{pot} = \frac{a_i}{a_j^{z_i/z_j}} \quad (6.5)$$

Ugyanez a mennyiség az azonos aktivitásokhoz tartozó potenciálokból is becsülhető:

$$\lg k_{i,j}^{pot} = \frac{(E_2 - E_1)zF}{RT \ln 10} = \frac{\Delta E}{S} \quad (6.6)$$

A szelektivitási együttható értékét számos tényező befolyásolja: a mintaoldat ionerőssége, a meghatározás módja, stb. Látható a 6.5. és 6.6. összefüggésekből a külön oldatos módszer hátránya: feltételezi, hogy az i elsődleges és a j zavaró ionok töltése megegyezik. A külön oldatos módszernél a meghatározás körülményei a gyakorlatban felmerülő analízis körülményeitől eltérőek lehetnek, ezért az így meghatározott szelektivitási együtthatók közelítő értékeknek tekintendők.

Elektrolitoldatokban különösen igaz, hogy a koncentrációk (c) nem egyeznek meg a termodinamikai aktivitásokkal (a). Erős elektrolitokban a közepes ionaktivitási együttható (γ_{\pm}) becslésére elterjedten alkalmazzák a Debye–Hückel-határtörvényt, amely a következőképpen írható fel:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A|z_+z_-|\sqrt{I} \quad (6.7)$$

A képletben I az ionerősség (mol kg^{-1}), A pedig számos univerzális állandó és az oldószer néhány fizikai tulajdonságának kombinációja, értéke vízben és 25°C -on $0,509 \text{ mol}^{-1/2} \text{ kg}^{1/2}$.

6.3. A gyakorlat leírása

A gyakorlat célja egy halogenidionra (fluorid- vagy bromidionra) szelektív elektród működésének vizsgálata. A pontos elektródtípust és a használandó zavaró iont a gyakorlatvezető mondja meg közvetlenül a feladat megkezdése előtt.

Első lépésként meg kell határozni, hogy a vizsgált elektród milyen aktivitástól képes – a Nernst-egyenletnek megfelelően – az i elsődleges ion aktivitásának mérésére. Ehhez állítson össze egy hígítási sort a megfelelő elsődleges ion sójából: az elsődleges ion sójának készen kapott 10^{-2} mol dm $^{-3}$ koncentrációjú oldatát hígítsa tízszeresére úgy, hogy az oldat 10,0 cm 3 -ét egy 100,0 cm 3 -es mérőlombikba pipettázza át, és a mérőlombikot jelre tölti ioncserélt vízzel. A hígítást addig ismétlje új mérőlombikokban, mindig az előző oldatot felhasználva, míg el nem éri a 10^{-6} mol dm $^{-3}$ koncentrációt. Az oldatokat öntse ki feliratozott főzőpoharakba.

A mérőelektródot a vonatkoztatási elektróddal együtt merítse a leghígabb oldatot tartalmazó edénybe, és csatlakoztassa az elektródokat a feszültségmérő megfelelő bemeneteihez. Kb. 1 perc elteltével olvassa le és jegyezze fel a jegyzőkönyvébe a feszültségértéket. Leolvasás után merítse az elektródokat a következő, tízszer töményebb oldatba, és ismét 1 perc elteltével olvassa le a mért feszültséget. A mérést végezze el mind az öt oldattal, a leghígabbtól a legtöményebb felé haladva, háromszor egymás után (első méréssorozat). A mérési sorozatok között és után alaposan öblítse le az elektródot ioncserélt vízzel. A mérésekkor a jelenlegi kiépítés mellett termosztálást nem lehet alkalmazni, ezért jegyezze fel a laboratórium hőmérsékletét.

Ezután készítsen egy olyan oldatsorozatot, amelyben az i elsődleges ion koncentrációja 10^{-2} mol dm $^{-3}$ – 10^{-6} mol dm $^{-3}$ koncentrációtartományban változik, de az oldatokban a j zavaró ion is jelen van, minden oldatban 10^{-2} mol dm $^{-3}$ koncentrációban. Ehhez mérjen be analitikai mérlegen 0,00100 mol-t az i elsődleges ion szilárd sójából egy 100,0 cm 3 -es mérőlombikba, majd a lombikot töltsse jelre a j zavaró ion 10^{-2} mol dm $^{-3}$ koncentrációjú törzsoldatával. Az így elkészített oldatnak 10,0 cm 3 -ét egy újabb 100,0 cm 3 -es mérőlombikba pipettázza át, és a mérőlombikot töltsse jelre a j zavaró ion 10^{-2} mol dm $^{-3}$ koncentrációjú törzsoldatával. A hígítást addig ismétlje új mérőlombikokban, mindig az előző oldatot felhasználva, és mindig a j zavaró ion 10^{-2} mol dm $^{-3}$ koncentrációjú törzsoldatát használva a jelre töltésre, míg az i elsődleges ion koncentrációja el nem éri a 10^{-6} mol dm $^{-3}$ koncentrációt (második méréssorozat).

Végül a j zavaró ion sójának az oldatából is készítsen hígítási sort desztillált vízzel 10^{-2} mol dm $^{-3}$ – 10^{-6} mol dm $^{-3}$ koncentrációtartományban (a 10^{-2} mol dm $^{-3}$ koncentrációjú oldatot készen kapja, és ezt kell lépésenként tovább hígítani, hasonlóan mint ahogy az első méréssorozatban tette a elsődleges ion sójával), s ezekkel az oldatokkal is határozza meg az elektrokémiai rendszerben mérhető feszültségértéke-

ket háromszor egymás után (harmadik mérésorozat).

6.4. Kiértékelés

1. A három mérésorozat elvégzéséhez készített mind a 15 oldatban számolja ki az összes jelen lévő ion koncentrációját és az ionerősséget, majd a Debye–Hückel-határtörvény segítségével becsülje meg minden esetben a közepes ionaktivitási együtthatókat, és végül számolja ki az elsődleges és a zavaró ion aktivitását. A gyakorlat során használt híg oldatok sűrűségét tekintse mindig $1,00 \text{ g cm}^{-3}$ -nek. Az eredményeket foglalja össze a 6.1. táblázathoz hasonló formában.

6.1. táblázat. Mért és számolt potenciometriás adatok. i elsődleges ion: ...; j zavaró ion: ...; $T = \dots \text{K}$

$c_i \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	$c_j \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	$I \text{ (mol kg}^{-1}\text{)}$	γ_{\pm}	a_i	a_j	$E \text{ (V)}$
...

2. Az első és a második mérésorozat eredményeit ábrázolja egyetlen grafikonon úgy, hogy az elsődleges ion aktivitásának tizes alapú logaritmus a vízszintes tengelyen, a mért feszültség a függőleges tengelyen.
3. Az első mérésorozatból határozza meg grafikusan az elektród kimutatási határát. Ez ugyanúgy történik, mint a 6.1. ábrán a Q pont meghatározása, csak a zavaró ion nincs jelen. A kimutatási határ az így kapott $(a_i)_Q$ aktivitásérték.
4. Az első és második mérésorozatból készített ábra közel lineáris részéből határozza meg az S meredekségeket (zavaró ion jelen- és távollétében).
5. A második mérésorozatból határozza meg grafikusan a szelektivitási együtthatót az 6.1. ábrán látható módszer és a 6.4. egyenlet használatával.
6. A harmadik mérésorozat eredményeit ábrázolja úgy, hogy a zavaró ion aktivitásának tizes alapú logaritmus a vízszintes tengelyen, a mért feszültség a függőleges tengelyen. Az ábra közel lineáris részéből határozza meg az S meredekségeket.
7. A harmadik mérésorozatból becsülje meg a szelektivitási együtthatót mind a 6.5., mind a 6.6. egyenlet segítségével egy-egy megfelelő potenciál-, illetve aktivitásérték kiválasztásával.

6.5. Kérdések haladóknak

1. A Debye–Hückel-határtörvény érvényességi tartománya nem terjed ki a gyakorlatban elvégzett teljes méréssorozatra. Milyen hibát okoz ez? Hogyan módosítaná a kísérleti tervet ahhoz, hogy ne kelljen az aktivitási együtthatókat a Debye–Hückel-törvénnyel megbecsülni?
2. A feladatban három különböző becslést is kapott ugyanarra a szelektivitási együtthatóra. Milyen lehet ezeknek a megbízhatósága? Melyiket gondolja a leginkább pontosnak?

7. Oldhatósági szorzat és oldódási entalpia meghatározása konduktometriával

7.1. Átismétlendő anyag

1. Elektrolitok vezetésével kapcsolatos fizikai mennyiségek (előadás)
2. Az ionok független vándorlásának Kohlrausch-törvénye (előadás)
3. Heterogén folyamatok egyensúlyi állandója (előadás)
4. van't Hoff-egyenlet (előadás)
5. Konduktometria (ez a jegyzet, A. fejezet)

7.2. Elméleti háttér

Egy elektrolitoldat elektromos ellenállását (R_{el}) vagy annak reciprokát, a vezetést (G) az elektrokémiában egyszerűen mérhetjük. A vezetőképesség önmagában nem túl hasznos a fizikai kémia szempontjából, mivel ez függ a kísérletekben használt elektród geometriájától. Ezért meg kell határozni az elektródra jellemző cellaállandót, majd ezt felhasználva bevezetni az úgynevezett fajlagos vezetést (κ), amely már nem függ az elektród geometriájától, csak a vizsgált oldatnak a jellemzője. A moláris fajlagos vezetés (Λ_m) a fajlagos vezetés és a koncentráció (c) hányadosa:²⁰

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (7.1)$$

Friedrich Kohlrausch megállapította, hogy a végtelen híg oldatbeli moláris fajlagos vezetés (Λ_0) az anionok és kationok egyedi hozzájárulásának az összege:

$$\Lambda_0 = \lambda_a^0 \nu_a + \lambda_c^0 \nu_c \quad (7.2)$$

Az egyenletben ν_a és ν_c a sztöchiometriai együtthatók, λ_a^0 és λ_c^0 pedig a kation és az anion végtelen híg oldatbeli moláris fajlagos vezetése. Ez az egyenlet olyan oldatokra érvényes, amelyek egyetlen féle aniont és egyetlen féle kationt tartalmaznak. Ha több mint kétféle ion van a rendszerben, akkor ennek megfelelően a 2.2 egyenletben is több additív tag szerepel.

²⁰Megjegyezzük, hogy sok korábbi szakirodalomban található egy 1000-es szorzótényező is ebben a képletben. Amennyiben következetesen az SI-mértékegységeket használja, akkor ez szükségtelen. Azonban ügyeljen arra ezen gyakorlat során, hogy mindig a helyes, SI-mértékegységeket használja a különféle fizikai és kémiai mennyiségek megadásánál!

A két egyenlet összevetése lehetővé teszi azt, hogy vezetésmérésen keresztül erős elektrolitok híg koncentrációját megbecsüljük: ha a koncentráció kellően kicsi, akkor az kiszámolható úgy, hogy a kísérletileg mért fajlagos vezetést osztjuk az oldatban lévő anion és kation végtelen híg oldatbeli moláris fajlagos vezetésének 7.2. egyenletben meghatározott kombinációjával.

Ha egy vízben rosszul oldódó, de abban disszociáló anyag telített oldatának koncentrációját meghatározzuk, akkor ebből közvetlenül következtethetünk az ionok oldatbeli egyensúlyi koncentrációjára, s ebből ki tudjuk számolni egy M_pX_q összetételű szilárd anyag K_{sol} oldhatósági szorzatát:

$$K_{\text{sol}} = [M]^p[X]^q \quad (7.3)$$

Az oldhatósági szorzat egyensúlyi állandó, így hőmérsékletfüggését a van't Hoff-egyenlet írja le:

$$\frac{d \ln K_{\text{sol}}}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (7.4)$$

A képletben T a hőmérséklet, R a gázállandó, ΔH° pedig a standard oldódási entalpia. Ez az egyenlet általános érvényű, nincsen alóla kivétel, de a benne szereplő entalpiaváltozás értéke is függhet a hőmérséklettől. Ha egy folyamatot kellően kicsi hőmérséklettartományban vizsgálunk ahhoz, hogy a standard entalpiaváltozás állandó legyen, akkor felírható a következő, integrált alak is:

$$\ln K_{\text{sol}} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (7.5)$$

Az egyenletben szereplő új mennyiség a ΔS° standard oldódási entrópia. A szokásos van't Hoff-ábrázolás során az egyensúlyi állandó természetes alapú logaritmusát ábrázoljuk a hőmérséklet reciprokának a függvényében. Ha az entalpiaváltozás és entrópiaváltozás nem függ a hőmérséklettől, akkor egy ilyen ábrázolásban a pontok egy egyenesre esnek, amelynek meredekségéből ΔH° , tengelymetszetéből pedig ΔS° számolható.

7.3. A gyakorlat leírása

A gyakorlat során a kalcium-karbonát oldhatósági szorzatát fogja meghatározni négy hőmérsékleten, majd ezekből az adatokból fogja megbecsülni a standard oldódási entalpiát.

Kapcsolja be a termosztátot és állítsa a hőmérsékletet 30 °C-ra. Amíg a termosztát felmelegszik, végezze el a szobahőmérsékletű méréseket.

Öblítse le a vezetőképesség-mérő elektródot többször (4 - 5-ször) ioncserélt vízzel.

Ehhez használjon vezetőképességi vizet ($\kappa < 1 \mu\text{S cm}^{-1}$), és ne a szokásos desztillált vizet. A vezetőképességi vizet kérje a technikustól. A vezetőképességi vízzel való öblítést a későbbiekben is minden egyes mérés után végezze el, hogy az elektród használata során ne szennyezze egymással az oldatokat.

Készítsen a kiadott szilárd kalcium-karbonátból telített oldatot úgy, hogy a vezetőképességi vízbe beleteszi a szilárd CaCO_3 -ot (az oldatnak zavarosnak kell lennie). Ennek a vezetését fogja majd megmérni minden hőmérsékleten.

Mérje meg először a vezetőképességi víz vezetését ($G_{\text{víz}}$) és jegyezze fel az összetett elektród által szintén mérhető hőmérsékletet. Erre az adatra később szüksége lesz a mért vezetőképességek korrigálásához.

A cellaállandó meghatározásához mérje meg a $0,0100 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú KCl -oldat vezetését (G_{KCl}), valamint a hőmérsékletét.

Ezután mérje meg a telített kalcium-karbonát-oldat vezetését szobahőmérsékleten. A mérésnél várjon kellő időt ahhoz, hogy az elektród által kijelzett vezetésérték stabilizálódjon. Itt se feledje el feljegyezni a hőmérsékletet.

Ezután az előzőekhez hasonlóan mérje meg a vezetőképességi víz és a telített kalcium-karbonát-oldat vezetését úgy, hogy a méréshez használt főzőpoharat a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ -os termosztátba teszi. Hőmérsékletként ne a termosztáton beállított értéket írja le, hanem az elektród által kijelzettet. Ezután állítsa a termosztátot $40 \text{ }^\circ\text{C}$ -ra, várja meg, amíg beáll ez a hőmérséklet, majd mérje meg újra a vezetőképességi víz és a telített kalcium-karbonát-oldat vezetését, valamint hőmérsékletét. Végül végezze el ugyanezt úgy is, hogy a termosztátot $50 \text{ }^\circ\text{C}$ -ra állítja.

A gyakorlat befejeztével állítsa vissza a termosztátot $30 \text{ }^\circ\text{C}$ -ra, hogy a következő kísérletező munkáját is elősegítse.

7.4. Kiértékelés

1. Számolja ki az Ön által használt elektród cellaállandóját (C). Ehhez szüksége lesz a $0,0100 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú KCl -oldat fajlagos vezetésére (κ_{KCl}), az ezen oldatra Ön által mért vezetésre (G_{KCl}), valamint a vezetőképességi víz Ön által mért vezetésére ($G_{\text{víz}}$). A következő képlettel számolhatja ki a cellaállandót:

$$C = \frac{\kappa_{\text{KCl}}}{G_{\text{KCl}} - G_{\text{víz}}} \quad (7.6)$$

2. Számolja ki minden hőmérsékleten a telített kalcium-karbonát-oldat fajlagos vezetését (κ) a mért vezetésértékekből (G). Ehhez szüksége lesz a cellaállandóra (C), valamint a vezetőképességi víz Ön által mért vezetésére ($G_{\text{víz}}$):

$$\kappa = C(G - G_{\text{víz}}) \quad (7.7)$$

3. Határozza meg a kalcium- és karbonátióon végtelen híg oldatbeli moláris fajlagos vezetését minden hőmérsékleten ahol mérést végzett. Ehhez használja fel a következő egyenletet:

$$\lambda^0 = a + bT + cT^2 \quad (7.8)$$

A kalciumionra vonatkozó állandók: $a = 570,3 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, $b = -5,678 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ és $c = 0,01397 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$. A karbonátióonra vonatkozó állandók: $a = 735,6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, $b = -7,157 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ és $c = 0,01730 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$.

4. Számolja ki a telített kalcium-karbonát-oldat koncentrációját minden hőmérsékleten. Gondolja át alaposan, hogy melyik mennyiséget milyen mértékegységben adja meg:

$$c = \frac{\kappa}{\lambda_{\text{Ca}^{2+}}^0 + \lambda_{\text{CO}_3^{2-}}^0} \quad (7.9)$$

5. Számolja a kalcium-karbonát oldathatósági szorzatát minden hőmérsékleten.
6. Adja meg az összes adatot a 7.1. táblázathoz hasonló formában. Ha gondolja, a táblázatnál használhat más mértékegységeket is (pl. μS használata S helyett, mmol dm^{-3} használata mol dm^{-3} helyett, mS cm^{-1} használata S m^{-1} helyett).

7.1. táblázat. Mért és számolt konduktometriás adatok

T (K)	G (S)	$G_{\text{víz}}$ (S)	κ (S m ⁻¹)	$\lambda_{\text{Ca}^{2+}}^0$ (S m ² mol ⁻¹)	$\lambda_{\text{CO}_3^{2-}}^0$ (S m ² mol ⁻¹)	c (mol dm ³)	K_{sol}
...

7. Ábrázolja az $\ln K_{\text{sol}}$ értékeket az $1/T$ függvényében. Az ábrából határozza meg a kalcium-karbonát standard oldódási entalpiáját.

7.5. Kérdések haladóknak

1. Miért szükséges a vizes oldatban mért vezetéseket korrigálni $G_{\text{víz}}$ értékével konduktometriás mérések esetében?

2. Erős elektrolitok moláris fajlagos vezetése – Kohlrausch egyik törvénye szerint – függ a koncentrációtól. Milyen matematikai képlettel szokták ezt a függést leírni? Miért tekinthetünk el ezen gyakorlat során ettől a függéstől?
3. Hogyan tudná levezetni a 7.5. egyenletet alapvető termodinamikai összefüggésekből a 7.4. egyenlet (vagyis a van't Hoff-egyenlet) használata nélkül?
4. Figyelje meg, hogyan függ a vezetőképességi víz vezetése a hőmérséklettől. Javasoljon magyarázatot a megfigyeléseire.
5. Miért nem kellett a C cellaállandót minden hőmérsékleten külön megmérni?

8. Gyenge sav disszociációállandójának meghatározása pH-potenciometriával

8.1. Átismétlendő anyag

1. Az elektródpotenciál és definíciója (előadás)
2. Nernst-egyenlet (előadás)
3. A pH definíciója (előadás)
4. Potenciometriás mérések (ez a jegyzet, C. fejezet)
5. Az aktivitásokkal és koncentrációkkal megadott egyensúlyi állandók kapcsolata (ez a jegyzet, E. fejezet)

8.2. Elméleti háttér

Koncentrációkkal definiált egyensúlyi állandók kísérleti meghatározásához legalább egy komponens egyensúlyi koncentrációját kell megmérni. A meghatározás megbízhatóságán általában javít, ha ez egynél több komponensre is lehetséges, de ez a feltétel nem szükséges, mert egyetlen egyensúlyi koncentrációból a mérlegegyenleteken keresztül a többit ki lehet következtetni.

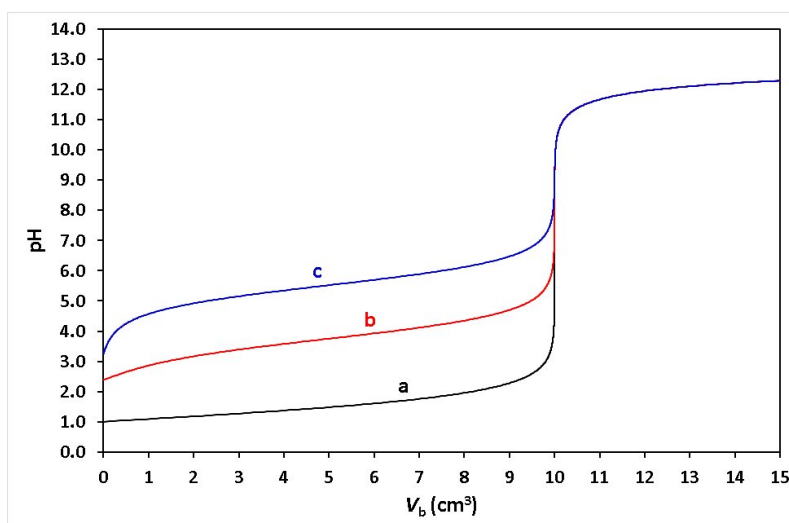
Ezeket az elveket könnyű alkalmazni sav-bázis titrálások leírására. Ha egy V_0 kiindulási térfogatú, c_a koncentrációjú sósavmintát titrálunk c_b koncentrációjú NaOH-oldattal, akkor V_b térfogatú titrálószer hozzáadása után az oldatban az oldószeren kívül jelen lévő négy részecske (nátrium-, klorid-, hidrogén- és hidroxidion) koncentrációjára három típusú egyenlet írható fel:

1. *Mérlegegyenletek:* A nátrium- és kloridionok semmilyen kémiai reakcióban nem vesznek részt, ezért koncentrációjuk kiszámításánál csak a hígulást kell figyelembe venni:

$$[\text{Cl}^-] = c_a \frac{V_0}{V_0 + V_b} \quad (8.1)$$

$$[\text{Na}^+] = c_b \frac{V_b}{V_0 + V_b} \quad (8.2)$$

2. *Töltésmegmaradás:* Mivel az oldatot elektromosan semleges komponensek összekeverésével hoztuk létre, az oldatnak is semlegesnek kell lennie:



8.1. ábra. Tipikus titrálási görbék. $V_0 = 10,0 \text{ cm}^3$; $c_a = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$; $c_b = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$; titrálószer: erős bázis; titrált anyag: erős sav (a), gyenge sav $K_d = 1,8 \cdot 10^{-4}$ (b); gyenge sav $K_d = 3,0 \cdot 10^{-6}$ (c)



3. *Egyensúlyi állandó(k)*: Az oldatban az egyetlen egyensúlyi folyamat a víz öndisszociációja, amelyet a víz ionszorzatával jellemezhetünk:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (8.4)$$

Így egy négy egyenletből álló, négyismeretlenes egyenletrendszert kaptunk, amelyből az egyensúlyi koncentrációk meghatározhatók. A fenti esetben ez különösen könnyű, hiszen a 18.2. és 8.2. egyenletekben csak egy-egy egyensúlyi koncentráció szerepel, tehát ezeket külön művelet elvégzése nélkül ismerjük. A 8.4. egyenletből a hidroxidion egyensúlyi koncentrációja könnyen kifejezhető ($[\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}^+]$), s így a 8.3. egyenletbe behelyettesítve olyan új alakot kaphatunk, amelyben már csak $[\text{H}^+]$ szerepel ismeretlenként:

$$c_b \frac{V_b}{V_0 + V_b} + [\text{H}^+] = c_a \frac{V_0}{V_0 + V_b} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \quad (8.5)$$

Ezzel az egyenlettel ki lehet számolni egy titrálási görbe pontjait, vagyis meg lehet adni a pH-t a V_b függvényében. Titrálási görbéket mutat be a 8.1. ábra.

A hidrogénion-koncentráció pH-mérővel általában könnyen meghatározható. Definíció szerint a pH a hidrogénion aktivitásának (a_{H}) tízes alapú, negatív logaritmus, s – az aktivitási együttható (γ_{H}) segítségével – híg vizes oldatokban a koncentrációval a következő kapcsolatban áll:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}} = -\lg \left(\gamma_{\text{H}} \frac{m_{\text{H}}}{m^{\circ}} \right) = -\lg \left(\gamma_{\text{H}} \frac{[\text{H}^+]}{\rho m^{\circ}} \right) \quad (8.6)$$

Ebben az egyenletben m_{H} a hidrogénion molalitása, m° a standard molalitás, ρ pedig a víz sűrűsége (az oldat híg, tehát ez egyenlő az oldat sűrűségével). Az $\iota = \rho m^{\circ} / \gamma_{\text{H}}$ új állandó bevezetésével a hidrogénion-koncentráció a pH ismeretében a következőképp adható meg:

$$[\text{H}^+] = \iota 10^{-\text{pH}} \quad (8.7)$$

Ezt a képletet behelyettesíthetjük a 8.5. egyenletbe. A titrálások sajátosságaihoz alkalmazkodva két esetet különböztetünk meg ekkor. Az ekvivalenciapont előtt az oldat savas, ezért $[\text{H}^+] \gg K_{\text{w}} / [\text{H}^+]$, így csekély átrendezés után a következő alakot kapjuk:

$$(V_0 + V_{\text{b}}) 10^{-\text{pH}} = \frac{c_{\text{a}}}{\iota} V_0 - \frac{c_{\text{b}}}{\iota} V_{\text{b}} \quad (8.8)$$

Ennek az egyenletnek a bal oldalát a szakirodalom a *savas ág Gran-függvényének* nevezi: a titrálás során a mért pH, valamint a V_0 és V_{b} térfogatok ismeretében mindig ki lehet számolni az értékét. A Gran-függvényt a fogyás (V_{b}) függvényében ábrázolva a pontoknak egy olyan egyenesre kell esniük, amelynek az x tengellyel való metszete megadja az ekvivalenciaponthoz tartozó fogyás értékét (V_{ekv}), a titráló bázis koncentrációját az egyenes meredekségének abszolútértékével osztva pedig megkaphatjuk ι értékét.

Ugyanezt az átalakítást a lúgos, ekvivalenciapont utáni szakaszban is meg lehet tenni, ekkor $K_{\text{w}} / [\text{H}^+] \gg [\text{H}^+]$. Így kapjuk meg a *lúgos ág Gran-függvényét*:

$$(V_0 + V_{\text{b}}) 10^{\text{pH}} = \frac{\iota c_{\text{b}}}{K_{\text{w}}} V_{\text{b}} - \frac{\iota c_{\text{a}}}{K_{\text{w}}} V_0 \quad (8.9)$$

A bal oldalon szereplő Gran-függvényt a fogyás (V_{b}) függvényében ábrázolva a pontoknak egy olyan egyenesre kell esniük, amelynek x tengellyel való metszete az ekvivalenciaponthoz tartozó fogyás (V_{ekv}) újabb becslését adja. A báziskoncentráció és az előzőekben kiszámolt ι szorzatát az egyenes meredekségével osztva pedig a víziószorzatnak (K_{w}) az értékét kaphatjuk meg.

Ugyanezeket a levezetések el lehet végezni arra az esetre is, amikor egy gyenge sav (HA) oldatát titráljuk NaOH-oldattal. Ekkor eggyel több egyensúlyi koncentrációval kell számolni, hiszen a gyenge sav disszociálatlan formája is jelentős mennyiségben jelen van. A mérlegegyenletek közül az első (18.2. egyenlet) ezért módosul:

$$[\text{HA}] + [\text{A}^-] = c_{\text{a}} \frac{V_0}{V_0 + V_{\text{b}}} \quad (8.10)$$

A 8.2. egyenletben leírt összefüggés változatlan marad. A töltésmegmaradást kifejező 8.3. egyenletben a kloridion helyett A^- -t kell szerepeltetni:

$$[Na^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-] \quad (8.11)$$

A 8.4. egyenlet (a víz ionszorzata) változatlanul érvényes a gyenge sav titrálásánál is, de még egy egyenletet figyelembe kell venni, ez a gyenge sav disszociációállandóját tartalmazza:

$$K_d = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (8.12)$$

Így összességében öt egyensúlyi koncentráció van és öt egyenlet. Az előzőhöz hasonló módszerrel kiküszöbölve négy ismeretlent a 8.5. egyenlettel analóg képlet a következő alakot ölti:

$$\frac{c_b V_b}{V_0 + V_b} + [H^+] = \frac{K_d}{[H^+] + K_d} \frac{c_a V_0}{V_0 + V_b} + \frac{K_w}{[H^+]} \quad (8.13)$$

Ezen egyenlettel lehet gyenge sav–erős bázis titrálási görbéket számolni.²¹ Két különböző disszociációs állandójú gyenge sav titrálási görbáját mutatja be a 8.1. ábra.

Érdekes módon a *savas ág Gran-függvénye* egyszerűbb valamivel, mint az előző (erős sav titrálása erős bázissal) esetben, mert – a titrálás első szakaszának kivételével – a savas ágban $[H^+] \gg K_w/[H^+]$ mellett $[Na^+] \gg [H^+]$ is teljesül:

$$V_b 10^{-pH} = \frac{K_d c_a}{\iota c_a} V_0 - \frac{K_d}{\iota} V_b \quad (8.14)$$

A bal oldalon szereplő Gran-függvényt a fogyás (V_b) függvényében ábrázolva a pontoknak olyan egyenesre kell esniük, amelynek x tengellyel való tengelymetszete az ekvivalenciaponthoz tartozó fogyást (V_{ekv}) adja. A meredekség abszolútértékének és az előzőekben kiszámolt ι -nak a szorzatából pedig K_d határozható meg.

Ebben az esetben is levezethető az *ekvivalenciapont utáni szakaszra vonatkozó Gran-függvény*. Ennek alakja pontosan megegyezik az erős sav–erős bázis titrálásával (8.9. egyenlet).

²¹Ha ebben a képletben ismert V_b -hez akarjuk a hidrogénion-koncentrációt meghatározni, harmadfokú egyenlethez jutunk. A titrálási göre felrajzolásának lényegesen könnyebb módja, ha a megadott egyensúlyi hidrogénion-koncentráció eléréséhez szükséges lúgtérfogatot számoljuk ki.

8.3. A gyakorlat leírása

Mérjen $20,0 \text{ cm}^3$ $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú sósavoldatot egy megfelelő méretű főzőpohárba. A bürettát töltsse fel pontosan ismert koncentrációjú NaOH-oldattal. Tegye a mágneses keverőtestet és a pH-elektrodot az oldatba, majd helyezze el úgy a mágneses keverőt és rajta a főzőpoharat, hogy a bürettából a titrálószer a főzőpohár áthelyezése nélkül tudja adagolni. A pH-elektrod kombinált elektrod: egy pH-érzékeny üvegelektrod és egy referenciaelektrod (általában Ag/AgCl/KCl) van benne összeépítve. A referenciaelektrod egy fritt (kis, átlátszatlan csatlakozó) segítségével van elektromos kapcsolatban a mért oldattal, ennek természetesen benne kell lennie a mért mintában.

Végezze el a titrálást úgy, hogy minden lépésben $1,00 \text{ cm}^3$ NaOH-oldatot ad az elegyhez. Várja meg az elektrodjel stabilizálódását (kb. fél perc), majd írja le a pH-t. A titrálást folytassa addig, hogy legyen legalább 6 olyan pontja, ahol a leolvasott pH már 7-nél nagyobb.

Ugyanezzel a módszerrel a gyakorlatvezető által kijelölt gyenge sav $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú oldatát is titrálja meg a pontosan ismert koncentrációjú NaOH-oldattal, de ebben az esetben a lúgoldatot $0,50 \text{ cm}^3$ -es részletekben adagolja.

Mindkét titráláshoz végezzen legalább egy párhuzamos mérést is.

8.4. Kiértékelés

1. Foglalja össze minden egyes titrálás adatait a 8.1 táblázatban megadott formában. Az erős sav titrálásánál a 8.8. egyenletben megadott Gran-függvényt, a gyenge savnál a 8.14. egyenletben megadottat használja a savas tartományban. A lúgos tartományban mindkét esetben a 8.9. egyenlet alapján kell a számolásokat elvégezni.

8.1. táblázat. A titrálás adatai. $V_0 = 20,0 \text{ cm}^3$, $c_a = \dots \text{ mol dm}^{-3}$, $c_b = \dots \text{ mol dm}^{-3}$

$V_b \text{ (cm}^3\text{)}$	pH	savas Gran-függvény (cm^3)	lúgos Gran-függvény (cm^3)
...

2. Minden titrálásnál ábrázolja a pH-t a hozzáadott titrálószer térfogatának a függvényében. Az összes titrálási görbét egyetlen ábrán mutassa be.
3. Minden titrálásnál ábrázolja a savas és lúgos ági Gran-függvények értékét a hozzáadott titrálószer térfogatának függvényében (de a savas Gran-függvényt csak a savas pH-jú pontokra, a lúgos Gran-függvényt pedig a lúgos pH-jú pontokra). Keresse meg ezen ábrákon a lineáris szakaszt, illesszen rá egyenest, és határozza meg az egyenesek x -tengellyel adott metszéspontját és meredekségét.

4. Az előzőekben meghatározott metszéspontok az ekvivalenciaponthoz tartozó térfogatot adják. Számolja ki ezekből az erős bázis és a gyenge sav pontos koncentrációját (nem véletlen, hogy a korábbi szövegben ez $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ -ként szerepel: a megadott értékes jegyek kicsi száma is tükrözi, hogy ez csak hozzávetőleges érték.)
5. Az erős sav–erős bázis titrálás savas ágán definiált Gran-függvény meredekségéből számolja ki az ι állandót.
6. Az erős sav–erős bázis titrálás lúgos ágán definiált Gran-függvény meredekségéből számolja ki a vízionszorzatot (K_w).
7. Az gyenge sav–erős bázis titrálás savas ágán definiált Gran-függvény meredekségéből számolja ki a gyenge sav disszociációállandóját (K_d).

8.5. Kérdések haladóknak

1. Mi lehet az oka annak, hogy a titrálások ekvivalenciapontjának közelében nem lehet megbízhatóan pH-t mérni?
2. Mi az előnye a Gran-függvényeket használó kiértékelési módszernek a sav-bázis indikátorok használatával szemben?
3. Hogyan lehet azt magyarázni, hogy a lúgos ág Gran-függvénye azonos az erős sav–erős bázis és a gyenge sav–erős bázis titrálások esetében?
4. Ugyanabból a titrálásból a savas és lúgos ág Gran-függvényének használatával is meg lehet becsülni az ekvivalenciapontot. A kettő között a gyakorlatban gyakran tapasztalható csekély, de kimutatható különbség. Mi lehet ennek az oka?
5. A levezetett összefüggések feltételezik, hogy a hidrogénion aktivitási együtthatója nem változik a titrálások alatt. Az aktivitási együtthatót elsősorban az ionerősség befolyásolja. Hogyan változik az oldat ionerőssége az erős sav–erős bázis, valamint a gyenge sav–erős bázis titrálások esetében? A kísérleti tervben milyen változtatással lehetne azt elérni, hogy az ionerősség (és így az aktivitási együttható) sokkal kevésbé változzon?

9. Indikátor disszociációállandójának meghatározása

9.1. Átismétlendő anyag

1. Indikátorok használata a kémiában (előadás)
2. A pH definíciója (előadás)
3. Spektrofotometria és Lambert–Beer-törvény (ez a jegyzet, B. fejezet)
4. Potenciometriás mérések (ez a jegyzet, C. fejezet)
5. Az aktivitásokkal és koncentrációkkal megadott egyensúlyi állandók kapcsolata (ez a jegyzet, D. fejezet)

9.2. Elméleti háttér

Az indikátorok olyan szerves festékmolekulák, amelyek gyenge savak vagy bázisok. A két különböző forma (savas és bázikus) közül legalább az egyiknek nagyon intenzív színe van. Az indikátor pK -ja körüli ± 1 kiterjedésű tartományban (ezt átcsapási tartománynak is nevezik) a savas és bázisos forma színének valamilyen keveréke látható, ez alatt a savas, e fölött pedig a bázisos forma dominál. Számos különböző pK -jú indikátor ismeretes, ezért segítségükkel a teljes pH-tartomány lefedhető.

Egy indikátor pK -ja más gyenge savak pK -jához hasonlóan a K_a savi disszociációs állandó tizes alapú, negatív logaritmus. Ha az indikátor gyenge sav, akkor protonált formáját $HInd$, deprotonált formáját pedig Ind^- jelöli, a K_a aktivitásokkal megadott definíciója pedig:

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{Ind^-}}{a_{HInd}} \quad (9.1)$$

Ha az indikátor gyenge bázis, akkor is használható ugyanaz a képlet, csak az Ind részecske semleges lesz, a $HInd^+$ pedig pozitív töltésű.

A legtöbb esetben kellően pontos közelítés, ha azt feltételezzük, hogy $HInd$ és Ind^- aktivitási együtthatója megegyezik az oldatban, így az aktivitások aránya egyenlő a moláris koncentrációk arányával. Ezzel a gondolatmenettel a 9.1. egyenlet a következő formába alakítható:

$$K_a = \frac{a_{H^+} [Ind^-]}{[HInd]} \quad (9.2)$$

Egy oldatban a hidrogénion aktivitása viszonylag könnyen, egy megfelelő üveg-elektrod és pH-mérő segítségével meghatározható. A disszociációállandó meghatározásához pusztán ennyi mért adat is elég lenne megfelelő kísérlettervezés esetén (lásd a 8. *Gyenge sav disszociációállandójának meghatározása pH-potenciometriával* című gyakorlatot). Azonban több, különböző módszerrel végzett mérés általában növeli a végeredmény megbízhatóságát, illetve az eljárás tudományos értékét. Ebben az esetben az indikátor intenzív színe miatt kézenfekvő, hogy a savas és a bázisos forma arányát spektrofotometriás módszerrel határozzuk meg két hullámhosszon mért abszorbancia segítségével.

Az itt bemutatott levezetés azt az általános esetet tárgyalja majd, amikor a savas és a bázisos formának is mindkét hullámhosszon van elnyelése. Ekkor a Lambert–Beer-törvény szerint a két hullámhosszon mért abszorbanciát a következő képletek adják meg:

$$A_1 = \epsilon_{1,\text{Ind}^-}[\text{Ind}^-]l + \epsilon_{1,\text{HInd}}[\text{HInd}]l \quad (9.3)$$

$$A_2 = \epsilon_{2,\text{Ind}^-}[\text{Ind}^-]l + \epsilon_{2,\text{HInd}}[\text{HInd}]l \quad (9.4)$$

Az egyenletekben $\epsilon_{1,\text{Ind}^-}$ a bázisos forma moláris abszorbanciája az 1. hullámhosszon, $\epsilon_{2,\text{Ind}^-}$ a bázisos forma moláris abszorbanciája az 2. hullámhosszon, $\epsilon_{1,\text{HInd}}$ a savas forma moláris abszorbanciája az 1. hullámhosszon, $\epsilon_{2,\text{HInd}}$ pedig a savas forma moláris abszorbanciája az 2. hullámhosszon.

A két egyenletből a moláris abszorbanciák és a mért abszorbanciák ismeretében meghatározható a $[\text{Ind}^-]$ és a $[\text{HInd}]$ koncentrációk. Valójában nincs is szükségünk rájuk külön-külön, csak az arányukra:

$$\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} = \frac{A_2\epsilon_{1,\text{Ind}^-} - A_1\epsilon_{2,\text{Ind}^-}}{A_1\epsilon_{2,\text{HInd}} - A_2\epsilon_{1,\text{HInd}}} \quad (9.5)$$

Vegyük észre, hogy a két forma koncentrációarányának kiszámolásánál nem kell tudni az optikai úthossz értékét (l), csak azt, hogy ez nem változott a kísérletsorozat közben.

A 9.2. egyenlet a következőképpen rendezhető át:

$$\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} = \frac{1}{K_a} a_{\text{H}^+} \quad (9.6)$$

Ebből az egyenletből az következik, hogy ha a pH-mérővel meghatározott hidrogénion-aktivitás függvényében ábrázoljuk a spektrofotometriás adatokból származó $[\text{HInd}]/[\text{Ind}^-]$ értékeket, akkor az origón áthaladó egyenest kapunk, amelynek meredeksége éppen a disszociációállandó reciproka.

9.3. A gyakorlat leírása

A gyakorlatvezető kijelöli, hogy melyik indikátorral végezze majd el a kísérleteket. Ennek az indikátornak a megfelelő koncentrációjú törzsoldatát megtalálja az előkészített vegyszerek között.

Táblázatból vagy az Internet segítségével keressen irodalmi adatot a kiválasztott indikátor pK -jára. Válasszon ki a Britton–Robinson-pufferek készítését bemutató 9.1. táblázatból három olyan pH-értéket, amely az átcsapás tartományban van és egymástól kellően távol (legalább 0,4 pH-egységre) vannak. Készítse el ezeket három külön főzőpohárban. Ha az oldatok térfogata kevesebb, mint 25 cm^3 , akkor adjon hozzá annyi desztillált vizet, hogy a térfogat 25 cm^3 legyen. Mindhárom oldatnak mérje meg a pH-ját a pH-mérővel.

9.1. táblázat. Britton–Robinson-pufferek összeállítása. $20,0\text{ cm}^3$ savas oldathoz (A oldat) hozzáadandó lúgos oldat (B oldat) térfogata cm^3 -ben

pH	V_B (cm^3)	pH	V_B (cm^3)	pH	V_B (cm^3)	pH	V_B (cm^3)
1,81	0,0	4,10	5,0	6,80	10,0	9,62	15,0
1,89	0,5	4,35	5,5	7,00	10,5	9,91	15,5
1,98	1,0	4,56	6,0	7,24	11,0	10,38	16,0
2,09	1,5	4,78	6,5	7,54	11,5	10,88	16,5
2,21	2,0	5,02	7,0	7,96	12,0	11,20	17,0
2,36	2,5	5,33	7,5	8,36	12,5	11,40	17,5
2,56	3,0	5,72	8,0	8,69	13,0	11,58	18,0
2,87	3,5	6,09	8,5	8,95	13,5	11,70	18,5
3,29	4,0	6,37	9,0	9,15	14,0	11,82	19,0
3,78	4,5	6,59	9,5	9,37	14,5	11,92	19,5

Pipetázzon az indikátor törzsoldatából pontosan $1,00\text{--}1,00\text{ cm}^3$ -t három különböző $25,0\text{ cm}^3$ -es mérőlombikba (jelük: 1, 2, 3), majd a három különböző pH-jú pufferoldattal töltsé azokat jelig.

Pipetázzon $0,30\text{ cm}^3$, $0,60\text{ cm}^3$ és $1,00\text{ cm}^3$ indikátoroldatot három különböző $25,0\text{ cm}^3$ -es mérőlombikba (jelük: 4, 5, 6), majd töltsé ezeket jelre $0,010\text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú sósavoldattal. Hasonlóképpen pipetázzon $0,30\text{ cm}^3$, $0,60\text{ cm}^3$ és $1,00\text{ cm}^3$ indikátoroldatot három újabb $25,0\text{ cm}^3$ -es mérőlombikba (jelük: 7, 8, 9), majd töltsé ezeket is jelre $0,010\text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú NaOH-oldattal.

Vegye fel mind a kilenc elkészített oldat spektrumát 350 és 700 nm között.

9.4. Kiértékelés

1. Számolja ki az összes elkészített oldatban az indikátor koncentrációját.

2. Ábrázolja az 1., 2. és 3. oldat spektrumát egyetlen ábrán. Keresse meg azt a pontot, amelyen mindhárom spektrum átmegy. Ezt izo(sz)esztikus pontnak hívják.
3. Ábrázolja a 4., 5. és 6. oldat spektrumát egy ábrában. Határozza meg az indikátor savas formájának abszorbanciamaximumait. Válasszon közülük célszerűen egyet a kiértékeléshez (λ_1).
4. Ábrázolja a 7., 8. és 9. oldat spektrumát egy ábrában. Határozza meg az indikátor bázisos formájának abszorbanciamaximumait. Válasszon közülük célszerűen egyet a kiértékeléshez (λ_2).
5. Mind a kilenc spektrumból határozza meg a mért abszorbanciaértékeket a λ_1 és a λ_2 hullámhosszon. Ezt még a spektrofotométerhez kapcsolt számítógépen futó szoftverrel tegye meg, mert más módszerrel sokkal időigényesebb. Az adatokat foglalja össze a 9.2. táblázatban megadott formátumban.

9.2. táblázat. Mért pH- és abszorbancia-adatok. Indikátor: ..., $\lambda_1 = \dots$ nm, $\lambda_2 = \dots$ nm

sorszám	c_{ind} (mol dm ⁻³)	pH	A_1	A_2
...

6. Ábrázolja a 4., 5. és 6. oldatban mért abszorbanciaértéket mindkét hullámhosszon az indikátor koncentrációjának a függvényében. Illesszen a pontokra origón átmenő egyenest és határozza meg az $\epsilon_{1,\text{HInd}}$ és $\epsilon_{2,\text{HInd}}$ moláris abszorbanciákat.
7. Ábrázolja a 7., 8. és 9. oldatban mért abszorbanciaértéket mindkét hullámhosszon az indikátor koncentrációjának a függvényében. Illesszen a pontokra origón átmenő egyenest és határozza meg az $\epsilon_{1,\text{Ind}}$ és $\epsilon_{2,\text{Ind}}$ moláris abszorbanciákat.
8. Az 1, 2. és 3. oldat pH-értékeiből számolja ki a hidrogénion aktivitását, az abszorbanciaértékekből pedig a 9.5. egyenlet segítségével a $[\text{HInd}]/[\text{Ind}^-]$ arányt.
9. Ábrázolja a $[\text{HInd}]/[\text{Ind}^-]$ arányt a hidrogénion aktivitásának függvényében. Illesszen a pontokra az origón átmenő egyenest és határozza meg az indikátor K_a -értékét, majd pK -ját.

9.5. Kérdések haladóknak

1. Milyen hibát okozna a végeredményben, ha az indikátor törzsoldatára írt koncentráció eltérne a ténylegestől?

2. A három kiválasztott pH-érték eltérése az indikátor pK -jától nem lehet nagy (± 1 tartomány), hogy a kiértékelést megbízhatóan el lehessen végezni. Vajon miért?
3. Hogyan lehetne a pK -t meghatározni egyetlen hullámhosszon mért abszorban-
ciákból?
4. Mit kellene megváltoztatni a kísérletekben és a kiértékelésben ahhoz, hogy a
 pK meghatározáshoz ne kelljen külön kísérletekben megmérni a moláris ab-
szorbanciákat?
5. Milyen hullámhosszon kell abszorban-
ciát mérni ahhoz, hogy az indikátor kon-
centrációját a pH ismerete nélkül meghatározzuk?
6. Nézzon utána Interneten a Britton–Robinson-puffer összetételének. Vajon mi-
ért lehet gyakorlatilag a teljes pH-tartományban használni?
7. Lehetséges-e meghatározni a pK -t a törzsoldat koncentrációjának ismerete nél-
kül? Hogyan?

10. Oldatok viszkozitásának mérése Ostwald-féle viszkoziméterrel

10.1. Átismétlendő anyag

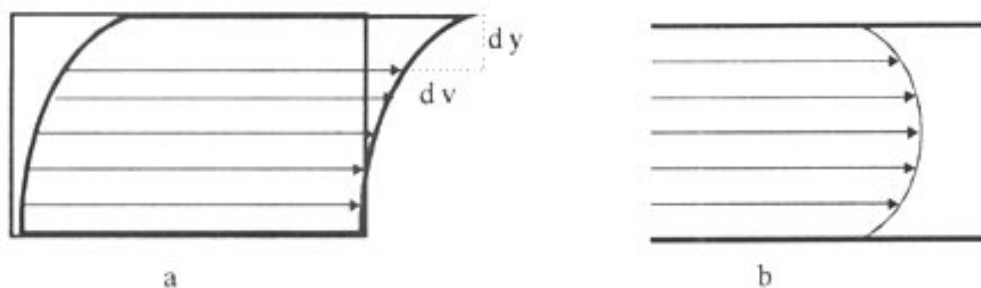
1. Viszkozitás (előadás)
2. Elektrolitok vezetése (előadás)
3. Oldatok sűrűségének a mérése (ez a jegyzet, D. fejezet)

10.2. Elméleti háttér

Az oldott anyagok mennyiségének növelésével az oldat bizonyos paramétere arányosan változnak. Például 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.

Az oldatok folyási tulajdonságai is megváltoznak az oldott anyag mennyiségének növelésével. A folyás és áramlás törvényszerűségeivel foglalkozó tudományágat *reológiának* hívják. Reológiai szempontból az anyagokat többféleképpen csoportosíthatjuk, de ezen gyakorlat keretein belül csak az ideálisan viszkózus (úgynevezett newtoni) folyadékokkal foglalkozunk.

Ha két párhuzamos, egymástól y távolságra levő, A felületű lemez között ideálisan folyó fluidum 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 fenntarthatassuk (10.1. ábra).



10.1. ábra. (a) Newtoni folyadék folyása, (b) lamináris áramlás kapillárisban

A munkavégzést előidéző F súrlódási erő arányos az elmozduló felület nagyságával (A), valamint a v_x sebesség és a két felület y távolságának hányadosával. Ezt az

összefüggést a *Newton-egyenlet* fejezi ki:

$$F = -\eta A \frac{dv_x}{dy} \quad (10.1)$$

Itt a η arányossági tényező a belső súrlódási együttható, azaz a két lemez között kitöltő közeg dinamikai viszkozitása. Az előjel azért negatív, mert a súrlódási erő a folyadék 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. A η együttható mértékegysége Pa s (régebben ennek a mértékegységnek a P-vel jelölt poise nevű egységet használták, $1 \text{ P} = 0,1 \text{ Pa s}$).

Kinematikai viszkozitásnak nevezzük a dinamikai viszkozitás és a közeg sűrűségének (ρ) a hányadosát, amelynek mértékegysége $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$.

A folyadékok kapillárisokban történő áramlásának képét a 10.1. 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, amely kör keresztmetszetű, r sugarú, l hosszúságú csőszakaszban Δp nyomáskülönbség hatására t idő alatt elmozduló folyadék térfogatát (V) adja meg:

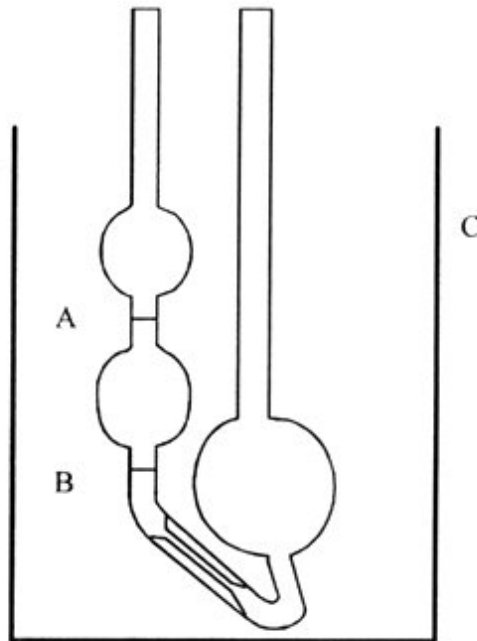
$$V = \frac{1}{\eta} \frac{\pi r^4 \Delta p t}{8l} \quad (10.2)$$

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 úgynevezett fajlagos (vagy specifikus) viszkozitást is használjuk. Ez az oldat és az oldószer viszkozitásának különbsége a tiszta oldószer viszkozitására vonatkoztatva:

$$\eta_{\text{sp}} = \frac{\eta - \eta^0}{\eta^0} = \eta_r - 1 \quad (10.3)$$

Mint a képletből is látható, a fajlagos és relatív viszkozitás értékek dimenzió nélküli számok.

Ideálisan viselkedő folyadékelegyek viszkozitása az elegy egyes komponenseinek viszkozitásából a móltörttekkel való súlyozás segítségével kiszámolható:



10.2. ábra. Az Ostwald-féle viszkoziméter felépítése. A és B: karcolatok a kifolyási idő méréséhez, C: temperáló edény (folyadékfürdő - az Ön gyakorlata során ez a levegő)

$$\eta = x_1\eta_1 + x_2\eta_2 + \dots = \sum x_i\eta_i \quad (10.4)$$

Reális viselkedésű elegyekben, pl. elektrolitok és nemelektrolitok vizes oldataiban ez 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 solvatátburok révén nő az ionok mérete. A vízben oldott nemelektrolitoknál a solvatálás okozta ionméret-növekedés értelemeszerűen nem következhet be, de a víz szerkezetének megbontása miatt ilyen oldatokban is többnyire nő a viszkozitás az oldott anyag koncentrációjának növekedésével.

A gyakorlat során a Hagen–Poiseuille-törvényen alapuló Ostwald-féle viszkozimétert használjuk (10.2. 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 $\Delta p = \rho V g h$ közepes nyomáskülönbség hatására az A jeltől a gömb alatti B jelig süllyed.

A 10.2. egyenletből az adatok alapján az adott folyadék viszkozitása elméletileg kiszámítható. Mivel azonban az abszolút méréshez a készülék méreteinek pontos

ismerete szükséges, ezért a viszkozimétert elsősorban összehasonlító mérésekre használják: az ismert η_1 és a meghatározandó η_2 viszkozitású, ρ_1 , illetve ρ_2 sűrűségű folyadékokra, a két folyadékra mért kifolyási idők (t_1 és t_2) ismeretében az ismeretlen viszkozitás kiszámolható:

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{\rho_2 t_2}{\rho_1 t_1} \quad (10.5)$$

A viszkozitás erős hőmérsékletfüggése miatt folyadékfürdő alkalmazásával vagy állandó laborlevegő-hőmérséklettel biztosítjuk, hogy a méréseknél az oldatok hőmérséklete állandó legyen.

10.3. A gyakorlat leírása

A gyakorlat során különböző vizes oldatok, elegyek viszkozitását méri meg Ostwald-féle viszkoziméterrel.

- (1) *Ismeretlen koncentrációjú oldat koncentrációjának a meghatározása viszkozimetriával:* A gyakorlatvezető által kiadott törzsoldatot 100%-nak tekintve készítsen 50,0-50,0 cm³ 5, 10, 25 és 75%-os oldatokat desztillált vízzel hígítva. A hígításhoz pipettát és mérőlombikot használjon. Határozza meg az oldatok és a törzsoldat, valamint a víz sűrűségét.

Az Ostwald-féle viszkoziméterrel határozza meg a víz, valamint az oldatsorozat kifolyási idejét (köztük a törzsoldatot is) a hígabbtól a töményebb oldatok felé haladva. A desztillált vízzel történő átöblítés után az új oldat kis részletével is előzetesen öblítse át a viszkozimétert. A kifolyási időt az első sorozatban (koncentrációmeghatározás) minden egyes oldatnál három párhuzamos mérésből határozza meg, majd ezeket átlagolja. Ügyeljen arra, hogy a mérésekhez azonos térfogatú mintákat használjon, ugyanis eltérő térfogatoknál a hidrosztatikai nyomás is eltérő lesz, ami meghamisíthatja a mérést. A laboratórium hőmérsékletét írja fel a jegyzőkönyvébe.

Mérje meg az ismeretlenként kapott oldat viszkozitását és sűrűségét az előzőekben leírt módon. (Ennek az oldatnak csak a *koncentrációja* ismeretlen, az oldott anyag ugyanaz benne, mint a törzsoldatban!)

- (2) *Különböző alkoholok vizsgálata:* Mérje meg a kiadott, különböző hosszúságú alkilkancot tartalmazó alkohololdatok viszkozitását és sűrűségét a laboratórium hőmérsékletén.
- (3) *Oldott elektrolitok és nemelektrolitok vizsgálata:* Tanulmányozza oldott elektrolitok (NaCl, NH₄Cl), valamint nemelektrolitok (szőlőcukor, karbamid) viszkozi-

10.1. táblázat. A víz viszkozitása különböző hőmérsékleteken, szobahőmérséklet körül

hőmérséklet (°C)	20	25	30
η (Pa s)	$1,003 \cdot 10^{-3}$	$0,891 \cdot 10^{-3}$	$0,797 \cdot 10^{-3}$

tásra gyakorolt hatását az illető anyagok $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú oldatainak a mérésével.

10.4. Kiértékelés

1. A különböző koncentrációjú oldatokra kapott kifolyási idők, valamint a mért sűrűségértékek alapján, a 10.5. egyenlet segítségével határozza meg az összes oldatában a viszkozitását. Ehhez szüksége lesz egy referenciaoldatra, melynek ismert a viszkozitása. Referenciaoldatként az ioncserélt vizet használja. Ennek a hőmérséklettől függő viszkozitás értékeit a 10.1. táblázat tartalmazza. Ha a mérésének a hőmérséklete nem egyezik meg a táblázatban található valamelyik hőmérséklettel, akkor használjon lineáris interpolálást az ön által mért hőmérséklethez tartozó viszkozitás kiszámolására.
2. A különböző koncentrációjú oldatokra számolt viszkozitás értékekből szerkessze meg a viszkozitás–koncentráció kalibrációs görbét.
3. A kalibrációs görbe alapján határozza meg az ismeretlen koncentrációjú oldatának a pontos koncentrációját.
4. A különböző hosszúságú alkállancot tartalmazó alkoholok oldataira kapott kifolyási idők, valamint a mért sűrűségértékek alapján, a 10.5. egyenlet segítségével határozza meg az összes alkohololdatnak a viszkozitását. Ehhez referenciaoldatként ismét az ioncserélt vízre mért adatokat használja.
5. Ábrázolja a különböző hosszúságú alkállancot tartalmazó alkohololdatok viszkozitását és sűrűségét a szénlánc hosszának a függvényében.
6. A különböző kémiai minőségű, de azonos koncentrációjú ($1,0 \text{ mol dm}^{-3}$) oldott elektrolitokra és nemelektrolitokra kapott kifolyási idők, valamint a mért sűrűségértékek alapján, a 10.5. egyenlet segítségével határozza meg az összes $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú oldatnak a viszkozitását. Ehhez referenciaoldatként ismét az ioncserélt vizet használja.
7. Hasonlítsa össze a különböző kémiai minőségű, de azonos koncentrációjú ($1,0 \text{ mol dm}^{-3}$) oldott elektrolitok és nemelektrolitok viszkozitás értékeit.

10.5. Kérdések haladóknak

1. Hogyan változik egy oldat viszkozitása a koncentráció függvényében? Hogyan változik egy oldat sűrűsége a koncentráció függvényében? Miért? Mire lehetne ezt a függést felhasználni?
2. Hogyan változik a különböző hosszúságú alkiláncot tartalmazó alkoholok viszkozitása és sűrűsége a szénlánc hosszának a függvényében? Miért? Mire tudná ezt a függést felhasználni?
3. Hogyan változik a különböző kémiai minőségű, de azonos koncentrációjú oldott elektrolit- és nemelektrolit-oldatok viszkozitás értéke? Milyen általános érvényű következtetést tudna levonni az adatokból?

11. Semlegesítési entalpia meghatározása kalorimetriával

11.1. Átismétlendő anyag

1. A belső energia, entalpia, valamint az állandó térfogaton és nyomáson mért hőkapacitás definíciója (előadás)
2. Kalorimetria (előadás)

11.2. Elméleti háttér

A kalorimetriás mérések célja kémiai relációk vagy fázisátalakulások hőeffektusának meghatározása. A hő kivételes energiaforma, mert, eltérően az összes többitől, elvileg sem lehet maradéktalanul más energiafajtvá alakítani. Zárt rendszerben és állandó térfogaton a reakcióhő egyenlő a belső energia megváltozásával (ΔU). Zárt rendszerben és állandó nyomáson a reakcióhő az entalpiaváltozással (ΔH) egyenlő. A kémiában sokkal gyakoribb állandó nyomáson tanulmányozni a reakciókat, mint állandó térfogaton, ezért az entalpia jelentősége nagyobb. Amikor a hétköznapokban a 'reakcióhő' fogalmát használjuk, általában a reakcióentalpiát értjük alatta. Egy folyamat *exoterm*, ha hő áramlik a környezetbe, míg az *endoterm* folyamatok során a rendszer hőt nyel el a környezetből.

Az energia, így a hő SI-egysége a joule ($J = \text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$). Korábban a kalória (cal) nevű egységet használták elterjedten, ennek joule-ra való átváltásához az $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$ arányosságot használjuk. Egy test hőmérsékletének 1 K -es emeléséhez szükséges hő a hőkapacitás (C), mértékegysége J K^{-1} . A hő nem állapotfüggvény, ezért kétféle hőkapacitást is használunk: az állandó térfogaton (C_V) és az állandó nyomáson (C_p) mért hőkapacitást. Ezek a fizikai mennyiségek extenzívek. A fizikai kémia összefüggései szerint C_V a belső energia hőmérséklet szerinti parciális deriváltja állandó térfogaton, míg C_p az entalpia hőmérséklet szerinti parciális deriváltja állandó nyomáson. A hőkapacitások extenzív mennyiségek. Az anyagi jellemzők intenzív mennyiségek, a hőkapacitásokból ilyenek egy másik extenzív mennyiséggel való osztással származtathatók. A hőkapacitás és a tömeg hányadosát fajhőnek nevezik (c_V és c_p), egysége $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$. A moláris hőkapacitás ($C_{V,m}$ és $C_{p,m}$) a hőkapacitás és az anyagmennyiség hányadosa, egysége $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$.²²

A kalorimétereket a lehető legjobban izoláljuk a környezettől, így nincsen külső hőcsere (vagy legalább is ez lassú a tanulmányozott folyamathoz képest). Ezért ha

²²Vegyünk észre, hogy ez az egység azonos a moláris entrópia és az egyetemes gázállandó egységével.

egy folyamatot kaloriméterben hajtunk végre, a reakcióhő csak a rendszer (vagyis a kaloriméter) hőmérsékletét változtatja meg. Ha a kalorimetriás rendszer hőkapacitását (C_{sys}) ismerjük, akkor a reakcióhőt ki tudjuk számolni a mért hőmérsékletkülönbségből.

Egy kalorimetriás rendszer hőkapacitása két tag összegeként adható meg. Az első a kaloriméter állandó részeinek hőkapacitása (C_{fix}), míg a második a kaloriméterbe tett anyagok hőkapacitása (C_{add}). C_{fix} minden mérésnél ugyanannyi, C_{add} értékét minden kísérletben külön ki kell számolni. Ahogy már volt róla szó, a kalorimetriás rendszer hőkapacitását a két különböző tag összeadásával kaphatjuk meg:

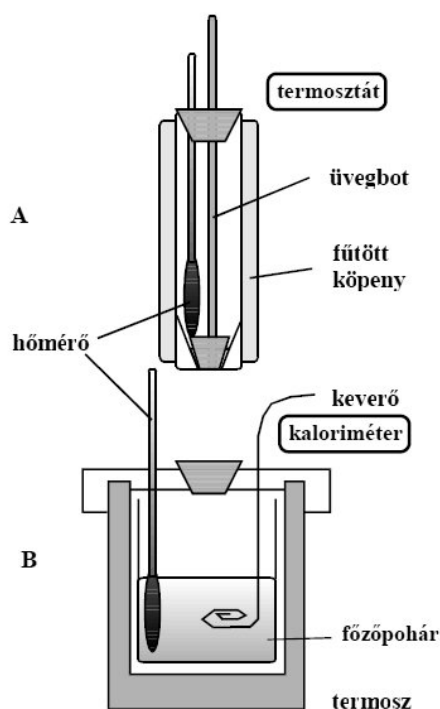
$$C_{\text{sys}} = C_{\text{fix}} + C_{\text{add}} \quad (11.1)$$

A gyakorlat során használt kaloriméter felépítése igen egyszerű: egy kereskedelmi forgalomban is kapható termosz, amelynek a fedelét módosították (11.1. ábra). Az eszköz két részből áll: az alsó rész (B) a tényleges kaloriméter, míg a felső rész (A) a fedél, amelyen keresztül reagenseket lehet adagolni, illetve a hőmérő és a keverő rögzítésére is van hely. Az eszköz illesztései szándékosan nem légtömörök: így benne a nyomás mindig egyenlő a külső légnyomással. Ezen a módon entalpiaváltozások mérhetők.²³

A kaloriméterbe adott anyagok hőkapacitását ki lehet számolni azok tömegéből és fajhőjéből. A kaloriméter állandó részeinek hőkapacitását azonban kísérletileg kell meghatározni. Erre egy lehetőség az, ha ismert entalpiaváltozású reakciót játszunk le a kaloriméterben. A gyakorlat során más módszert alkalmazunk: hőmérsékleti szempontból heterogén rendszert állítunk elő olyan módon, hogy az alrendszerek hőmérsékletét ismerjük, és megmérjük a termikus egyensúlyban beálló hőmérsékletet. Ennek egyszerű megvalósítása az, hogy a kaloriméterbe ismert tömegű (m_1) vizet adunk, hagyjuk beállni a termikus egyensúlyt (T_{cold}), majd újabb adag, ismert tömegű (mass m_2), de magasabb hőmérsékletű (T_{hot}) vizet adunk a rendszerbe. A kaloriméterben újra beáll a termikus egyensúly, amelynek hőmérsékletét (T_{final}) megmérjük. A számoláshoz szükségünk lesz a víz fajhőjére (c_w). A rendszerben nem zajlik le kémiai reakció, így a különböző alrendszerek entalpiaváltozásának összege nulla lesz:

$$C_{\text{fix}}(T_{\text{final}} - T_{\text{cold}}) + m_1 c_w (T_{\text{final}} - T_{\text{cold}}) + m_2 c_w (T_{\text{final}} - T_{\text{hot}}) = 0 \quad (11.2)$$

²³Oldatreakciókban a térfogatváltozások általában igen kicsik, mert a folyadékok összenyomhatatlanok. Így aztán az entalpiaváltozás majdnem megegyezik a belső energia változásával: a kettő közötti különbség gyakran kisebb a kísérleti hiba szokásos értékénél.



11.1. ábra. A gyakorlat során használt kaloriméter felépítése

Az egyenlet átrendezésével C_{fix} értéke a mért adatokból kiszámolható:

$$C_{\text{fix}} = m_2 c_w \frac{T_{\text{hot}} - T_{\text{final}}}{T_{\text{final}} - T_{\text{cold}}} - m_1 c_w \quad (11.3)$$

A semlegesítési reakció klasszikus savak és bázisok között játszódik le. Fontos megfigyelés, hogy híg oldatban a semlegesítési reakció entalpiája nem függ a reagensek anyagi minőségétől, ha a használt sav és bázis is erős. Ezt a megfigyelést úgy értelmezhetjük, hogy ilyen körülmények között a ténylegesen lejátszódó reakcióban csak a H^+ -ionok és OH^- -ionok vesznek részt, míg a többi ion állapota változatlan marad:



11.3. A gyakorlat leírása

A gyakorlat során a semlegesítési reakció moláris entalpiaváltozását fogja meghatározni sósav és nátrium-hidroxid viszonylag híg vizes oldatát felhasználva.

Kapcsolja be a termosztátot és kezdje el felfűteni $65\text{ }^\circ\text{C}$ -ra. Tegyen a termosztátba egy főzőpohárban vizet: ezt akkor használja majd fel, amikor a kaloriméter állandó részeinek hőkapacitását határozza meg. Hosszabb időre lesz szükség ahhoz, hogy a

termosztát felfűtsön, ezért a hőkapacitás-meghatározást a többi feladat után célszerű elvégezni.

A mérések során a reakciókat műanyag edényben játszhatja majd le. Legyen körültekintő, mert több műanyag edény is van a kaloriméter mellett, s ezek tömege különbözik. Mérje le az egyik edény tömeget üresen (m_{cup}), majd töltsön bele $40,0 \text{ cm}^3$ $1,00 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú sósavoldatot. Mérje meg ennek a tömegét is (m_{HCl}). Helyezze e az edényt a termosztátba, rakja rá a tetejét, és kezdje el a hőmérséklet követését. Olvassa le a hőmérsékletet percenként mindaddig, amíg az érték stabilizálódik (vagyis nem változik $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ -nál többet). Az egyensúlyi hőmérsékletet írja fel külön is (T_{before}). Készítsen elő $40,0 \text{ cm}^3$ $1,00 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú nátrium-hidroxid-oldatot. Mérje meg ennek a hőmérsékletét is (T_{NaOH}), majd öntse bele a termosztátba. Ismét kezdje el követni a hőmérsékletet. A legnagyobb leolvasott hőmérsékletértéket (T_{after}) külön is írja fel, erre szükség lesz a kiértékelés során. Ezután vegye le a termosztát tetejét, és mérje meg az oldattal telt edény végső tömegét (m_{total}).

Ismételje meg az eljárást kétszer, így három párhuzamos mérésből számolhatja majd ki a semlegesítési entalpia értékét.

A kaloriméter állandó részeinek hőkapacitását a következő eljárással határozza meg. Mérje meg a műanyag edény tömegét, majd adjon bele nagyjából 50 g szobahőmérsékletű vizet. A tömegnek nem kell pontosan 50 g -nak lennie, de a pontos mért értéket fell kell jegyezni (m_1). Helyezze az edényt a termosztátba, rakja rá a tetejét, és kezdje el a hőmérséklet követését. Olvassa le a hőmérsékletet percenként mindaddig, amíg az érték stabilizálódik (vagyis nem változik $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ -nál többet). Az egyensúlyi hőmérsékletet írja fel külön is (T_{cold}). Ezután adjon a kaloriméterbe a termosztátban lévő forró vízből mintegy 50 cm^3 -t (ennek hőmérséklete T_{hot}). Ismét kezdje el követni a hőmérsékletet. A legnagyobb leolvasott hőmérsékletértéket (T_{final}) külön is írja fel, erre szükség lesz a kiértékelés során. Ezután vegye le a termosztát tetejét, és mérje meg az oldattal telt edény végső tömegét (m_{total}).

Ismételje meg az eljárást kétszer, így három párhuzamos mérésből számolhatja majd ki a kaloriméter állandó részeinek hőkapacitását.

11.4. Kiértékelés

1. Számolja ki a kaloriméter állandó részeinek hőkapacitását a mérései alapján a 11.3. egyenlet segítségével. A víz fajhőjére használja a $c_w = 4,184 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ értéket. Adatait foglalja össze a 11.1. táblázatban megadott formátumban. A három C_{fix} -értékből számoljon átlagot és szórást.²⁴

²⁴Standard deviáció: $s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$

11.1. táblázat. Adatok a kaloriméter állandó részeinek hőkapacitásához

sorszám	m_1 (g)	m_2 (g)	T_{cold} (°C)	T_{hot} (°C)	T_{final} (°C)	C_{fix} (J K ⁻¹)
...

2. Számítsa ki a semlegesítési kísérletekben előállított NaCl-oldat koncentrációját (c_{NaCl}). Becsülje meg ezen oldat fajhőjét ($c_{p,\text{NaCl}}$) a 11.2. táblázat adatai alapján interpolálással.

11.2. táblázat. NaCl-oldatok hőkapacitása a koncentráció függvényében

c (mol dm ⁻³)	c_p (J g ⁻¹ K ⁻¹)
0,18	4,113
0,55	4,020
1,35	3,822

3. Számolja ki a semlegesítési kísérletekben keletkező NaCl anyagmennyiségét (n).
4. Számolja ki a semlegesítési reakció moláris entalpiaváltozását a mérési adatok alapján a következő képlettel:

$$\Delta H_{\text{neutr}} = \frac{C_{\text{fix}} + c_{p,\text{NaCl}}(m_{\text{total}} - m_{\text{cup}})}{n}(T_{\text{after}} - T_{\text{before}}) + \frac{c_{p,\text{NaOH}}(m_{\text{total}} - m_{\text{cup}} - m_{\text{HCl}})}{n}(T_{\text{before}} - T_{\text{NaOH}}) \quad (11.5)$$

A képletben egy új adat szerepel: $c_{p,\text{NaOH}}$, az 1,00 mol dm⁻³ koncentrációjú NaOH-oldat fajhője. Használja a $c_{p,\text{NaOH}} = 3,977 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ értéket a számolásaiban. Az adatokat foglalja össze a 11.3. táblázatban megadott formátumban. A három ΔH_{neutr} -értékből számoljon átlagot és szórást.

11.3. táblázat. A semlegesítési entalpia meghatározása

sorszám	m_{cup} (g)	m_{HCl} (g)	m_{total} (g)	T_{before} (°C)	T_{NaOH} (°C)	T_{after} (°C)	ΔH_{neutr} (kJ mol ⁻¹)
...

11.5. Kérdések haladóknak

1. Meg lehet-e határozni a kaloriméter állandó részeinek hőkapacitását úgy, hogy a kísérletben a kaloriméter hőmérsékleténél jóval melegebb helyett jóval hidegebb vizet használ?

2. A kaloriméter állandó részeinek hőkapacitására vonatkozó párhuzamos mérések eredményei ennél a gyakorlatnál gyakran nagy eltérést mutatnak. Mi lehet ennek az oka? Milyen hatása lehet ennek a bizonytalanságnak a meghatározott semlegesítési entalpia megbízhatóságára?

12. Folyadékok felületi feszültségének a mérése

12.1. Átismétlendő anyag

1. A felületi feszültség definíciója (előadás)
2. Folyadékok és gázok felületi feszültségének tipikus értékei (előadás)
3. Oldatok sűrűségének a mérése (ez a jegyzet, D. fejezet)

12.2. Elméleti háttér

A felületi feszültség fázisok határfelületén fellépő jelenség, amely minden olyan anyag jellemzője, amelynek részecskéi között az ütközés mellett más kölcsönhatás is fellép. Attól függően, hogy milyen fázisok érintkeznek egymással, megkülönböztünk folyadék-gáz, folyadék-folyadék, szilárd-gáz és szilárd-folyadék határfelületeket és felületi feszültségeket. Habár a felületi feszültséggel kapcsolatos megfontolások általánosíthatók, a továbbiakban a folyadék-gáz határfelülettel kapcsolatos jelenségeket részletezzük.

Egy fázist alkotó részecskék között különbség tehető aszerint, hogy a fázis belsejében vagy a felületén helyezkednek-e el. A fázis belsejéhez képest ugyanis a felületen lévő részecskék aszimmetrikus erőterben vannak, ennél fogva energiájuk eltér a fázisban lévőkhöz képest. Ennek következménye, hogy felület létrehozása vagy megszüntetése munkával jár. A tiszta folyadékok egységnyi felületének létrehozásakor izoterm reverzibilis körülmények között végzett munkát *felületi feszültségnek* hívják (γ), mértékegysége tehát J m^{-2} , N m^{-1} vagy SI alapegységekkel kg s^{-2} .

Az elegyek és oldatok felületi feszültsége a tiszta oldószerétől eltér, mivel e rendszereket egynél több minőségű molekula alkotja, szükségszerűen tehát a különböző molekulák közti kölcsönhatás a tiszta oldószerétől eltérő lesz. Azokat az anyagokat, amelyek a felületi feszültséget csökkentik, felület- vagy kapilláraktív anyagoknak nevezzük (mosószerek, tenzidek, alkoholok, stb.), míg a felületi feszültséget növelő vegyületek (például cukrok vagy erős elektrolitok) a kapillárinaktív anyagok. A kapilláraktív anyagok felhalmozódnak a határfelületi rétegben. A határfelületi többletkoncentrációt Γ -val jelöljük. A felületi feszültség megváltozása és a határfelületi többletkoncentráció közti összefüggés a Gibbs-egyenlet alapján a következő formában írható fel híg oldatokra, ha az oldat tényleges koncentrációját (c) és aktivitását azonosnak tekintjük:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc} \quad (12.1)$$

Ha megállapítjuk a felületi feszültség koncentrációfüggését, akkor Γ értéke kiszámítható, és így az oldott anyag felületi rétegre vonatkozó adszorpciós izotermája is meghatározható.

A felületi feszültséget közvetlen vagy relatív módszerrel is meg lehet határozni. Az utóbbi esetben szükség van egy referenciaanyagra, amelynek γ -értékét már ismerjük. A közvetlen módszerek egyik elterjedt, de pontos munkát és nagy gyakorlatot igénylő változata a Lénárd-féle eljárás. Ennél azt az F erőt mérjük, amely egy ismert l hosszúságú drótkeretnek vagy gyűrűnek a minta felszínéről történő leszakításához szükséges. A felületi feszültség a Segner szerinti definíció alapján a $\gamma = F/(2l)$ képlettel számítható.

A relatív módszerek általában egyszerűbbek és pontosabbak. Ezen gyakorlat során a sztalagmométeres eljárást használjuk. A módszer elve, hogy ismert térfogatú mintát egy polírozott üvegkorongba fúrt kapillárison át lassan hagyunk lecsepegni. Egy csepp éppen akkor szakad el a korongtól, mikor a gravitációs erő és a felületi feszültség egyenlővé válik. A cseppeket megszámlálva a folyadék térfogatának és sűrűségének, valamint a korong sugarának ismeretében egy csepp tömege, majd ebből a felületi feszültség számítható a következő képlettel:

$$2r\pi\gamma = \frac{V\rho g}{n} \quad (12.2)$$

A képletben r a csepp sugara, V a folyadék térfogata, ρ a folyadék sűrűsége, g a gravitációs gyorsulás, n pedig a V térfogatnak megfelelő folyadékcseppek száma. A módszer használata során a készüléket az ismert felületi feszültségű tiszta oldószer cseppszámát meghatározva kalibrálni kell, így nincs szükség a korong átmérőjére a számításhoz. Ha a γ_{ref} felületi feszültségű és ρ_{ref} sűrűségű referenciafolyadékból ugyanolyan V térfogatot használunk fel n_{ref} csepphez, akkor az ismeretlen felületi feszültség az alábbi képlettel adható meg:

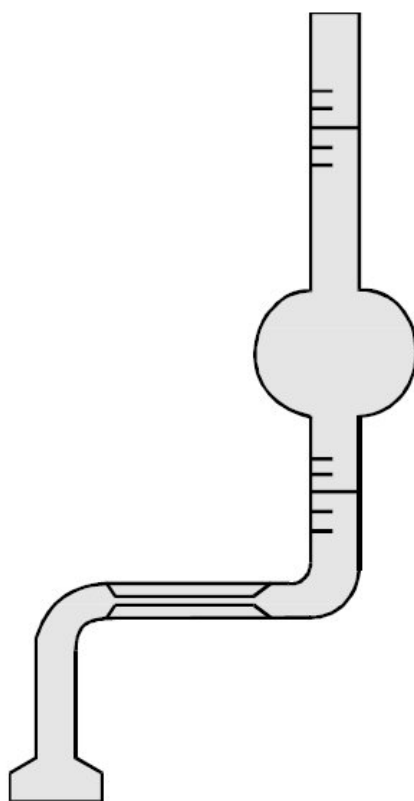
$$\gamma = \frac{\gamma_{\text{ref}}\rho_{\text{ref}}n_{\text{ref}}}{\rho_{\text{ref}}n} \quad (12.3)$$

A gyakorlatokhoz használt Traube-féle sztalagmométer a 12.1. ábrán látható.

12.3. A gyakorlat leírása

A gyakorlat során vizes oldatok felületi feszültségét fogja meghatározni Traube-féle sztalagmométerrel.

A mérés technikai kivitelezése nagyon egyszerű: a vizsgálandó folyadékot szívja fel a készülékbe, majd számolja meg, hány cseppet alkot a két fő osztás közt ki-folyatva. Az így kapott mennyiség lesz a mérendő oldat cseppszáma (n). Minden



12.1. ábra. Traube-féle sztalagmométer

mérést háromszor végezzen el, s a számolásokhoz az így kapott három cseppszám átlagát használja. Minden vizsgált oldat sűrűségét is határozza meg.

Először határozza meg a cseppszámot desztillált víz esetére, ez lesz a referenciaérték (n_{ref}). Mérje meg a víz sűrűségét. Jegyezze fel a laboratórium hőmérsékletét is.

- (1) *Ismeretlen koncentrációjú oldat koncentrációjának a meghatározása felületi feszültség alapján:* A gyakorlatvezető által kiadott alkohol törzsoldatot 100%-nak tekintve készítsen 50,0-50,0 cm³ 5, 10, 25 és 75%-os oldatokat desztillált vízzel hígítva. A hígításhoz pipettát és mérőlombikot használjon. Mérje meg minden oldat cseppszámát és sűrűségét. Ebből az alkoholból van egy ismeretlen koncentrációjú oldat is, ennek is mérje meg a cseppszámát és a sűrűségét.
- (2) *Különböző alkoholok vizsgálata:* Mérje meg a kiadott, különböző hosszúságú alkalláncot tartalmazó alkohololdatok cseppszámát és sűrűségét a laboratórium hőmérsékletén.
- (3) *Oldott elektrolitok és nemelektrolitok vizsgálata:* Tanulmányozza oldott elektrolitok (NaCl, NH₄Cl), valamint nemelektrolitok (szőlőcukor, karbamid) felületi

feszültségre gyakorolt hatását az illető anyagok $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú oldatainak a mérésével.

12.4. Kiértékelés

1. Számolja ki a víz felületi feszültségét a laboratórium hőmérsékletén. Használja a következő képletet:

$$\gamma_{\text{víz}} = a - bT \quad (12.4)$$

Az egyenletben az a állandó értéke $118,0 \text{ kg s}^{-2}$, a b állandóé pedig $0,155 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$. (Az összefüggés szobahőmérséklet közelében használható.)

2. A mért cseppszámok és sűrűségek ismeretében a 12.3. képlettel számolja ki az összes minta felületi feszültségét. Az adatokat foglalja össze a 12.1. táblázatban megadott formátumban.

12.1. táblázat. Mért felületi feszültségek. $T = \dots \text{ K}$, $\rho_{\text{ref}} = \dots \text{ kg m}^{-3}$, $n_{\text{ref}} = \dots$, $\gamma_{\text{ref}} = \dots \text{ kg s}^{-2}$

kísérlet sorszáma	oldatösszetétel	n	$\rho \text{ (kg m}^{-3}\text{)}$	$\gamma \text{ (kg s}^{-2}\text{)}$
...

3. Ábrázolja a kalibrációs sorozatban készített minták felületi feszültségét a koncentráció függvényében. Becsülje meg ez alapján az ismeretlen összetételű minta koncentrációját.
4. Becsülje meg a kalibráló ábra alapján minden egyes pontban a felületi feszültség koncentráció szerinti deriváltját úgy, hogy a koncentrációt térfogattörtben fejezi ki (x_V). Számolja ki ez alapján a 12.1. egyenlet segítségével a felületi többletkoncentrációkat. Az adatokat foglalja össze a 12.2. táblázatban megadott formátumban. Ábrázolja a felületi többletkoncentrációt a térfogattört függvényében.

12.2. táblázat. Felületi többletkoncentrációk a térfogattört függvényében. Alkohol: \dots , $T = \dots \text{ K}$

kísérlet sorszáma	$\gamma \text{ (kg s}^{-2}\text{)}$	x_V	$d\gamma/dx_V \text{ (kg s}^{-2}\text{)}$	$\Gamma \text{ (mol m}^{-2}\text{)}$
...

5. Hasonlítsa össze a különböző szénatomszámú alkoholok oldatának felületi feszültségét és próbáljon tendenciát keresni az adatokban.

6. Hasonlítsa össze az $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú NaCl -, NH_4Cl -, szőlőcukor- és karbamidoldatra kapott felületi feszültséget és vonjon le következtetést ezen anyagok sajátságaira.

12.5. Kérdések haladóknak

1. Ha az ismeretlen oldat esetében csak a koncentrációt kell meghatározni, akkor szükséges-e a sűrűségét is megmérni és a tényleges felületi feszültséget kiszámolni?
2. Lehetne-e más koncentrációegységet választani a felületi feszültség összetétel szerinti deriváltjának és a felületi többletkoncentráció értékének kiszámolása során?
3. Milyen esetben lehet a felületi többletkoncentráció értéke negatív?

13. Kloroform-ecetsav-víz rendszer elegyedési viszonyainak vizsgálata

13.1. Átismétlendő anyag

1. Gibbs-féle fázistörvény (előadás)
2. Háromkomponensű rendszerek termodinamikája (előadás)
3. Háromszögdiagramok használata (előadás)

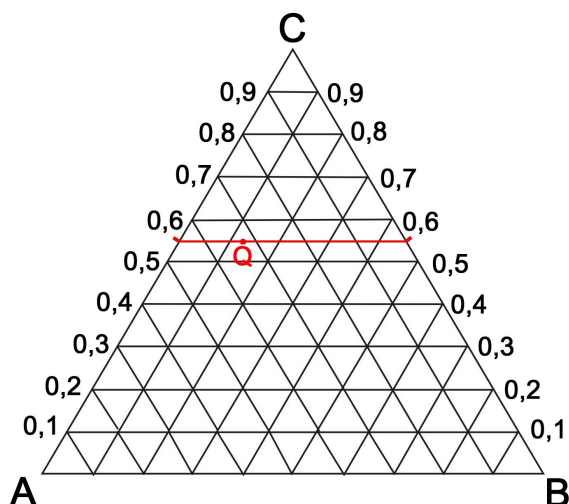
13.2. Elméleti háttér

A Gibbs-féle fázistörvény szerint egy háromkomponensű rendszernek négy szabadsági foka van. Ezek gyakran célszerű megválasztása a hőmérséklet, a nyomás, valamint két összetétel-paraméter, amely lehet móltört, térfogatszázalék, tömegszázalék vagy más koncentrációegység is. A móltörtekkel való jellemzés segítségével könnyen belátható, hogy az összetétel leírására két paraméter elégséges: ha két móltörtet ismerünk, akkor ezek összegét egyből kivonva megkapjuk a harmadik móltörtet.

Olyan rendszerekben, amelyeknek négy szabadsági foka van, bármely sajátság teljes leíráshoz ötdimenziós ábrára lenne szükségünk. A gyakorlatban ezért két szabadsági fokot (tipikusan a nyomást és a hőmérsékletet) rögzítenek: az így elkészített ábrák csak ezen rögzített paraméterek adott értékei mellett használhatók. Szerencsére ez a gyakorlatban csak kevéssé korlátozza a grafikon használhatóságát, mert a legtöbb esetben szobahőmérsékleten és légköri nyomáson végzik a kísérleteket.

Igazából így még mindig háromdimenziós ábrákat kellene készíteni, hiszen a vizsgált tulajdonságot két független változó terében kellene ábrázolni. Ez tovább egyszerűsíthető, ha a vizsgált tulajdonság egyszerű, például a rendszerben jelen lévő fázisok száma. Ekkor a síkban ábrázolt diagramon megfelelő területekkel jelölhetők az egy-, két-, három-, esetleg többfázisú részek. Ha a tanulmányozott mennyiség sok különböző értéket vehet fel, akkor szintvonalas ábrázolás segítségével (vagyis néhány esetben az egyenlő vizsgált sajátságot mutató pontokat összekötve) szintén jól használható, szemléletes síkbeli ábrát lehet készíteni.

Ugyan háromkomponensű rendszerekről derékszögű koordinátarendszerben is könnyen lehetne informatív ábrákat készíteni, ehelyett – főleg a szimmetriatulajdonságok tükröztetésének egyértelműsége miatt – inkább a háromszögdiagramok terjedtek el. Ezek lényegében olyan koordinátarendszerek, amelyekben a két tengely nem 90, hanem 60 °-os szöget zár be. Mivel móltörtet használva mindkét tengelyen csak 0



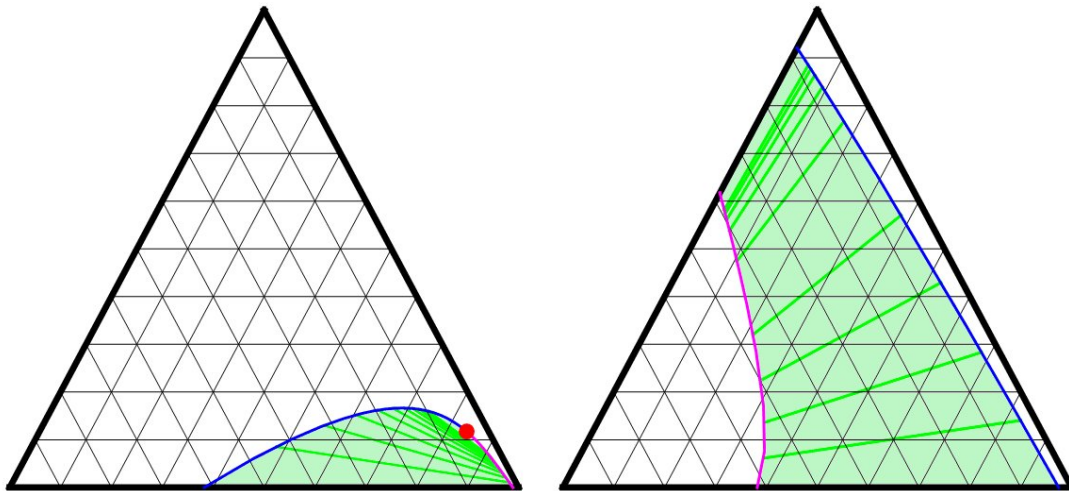
13.1. ábra. C komponensre vonatkozó összetétel leolvasása háromszögdiagramról

és 1 között van értelme az adatoknak, ezért a két, 60° -ot bezáró tengely 1-nél lévő végpontját összekötve egy harmadik, a másik kettőtől nem független, de velük valójában egyenértékű tengelyt is be lehet húzni. Így jönnek létre a háromszögdiagramok, amelyek alakja valóban szabályos (tehát egyenlő oldalú) háromszög. Egy ilyen mutat be a 13.1. ábra.

Ellentétben a derékszögű koordináta-rendszert használó diagramokkal, egy ilyen ábrán nem a tengelyeket célszerű feliratozni, hanem a csúcsokat. Ha a komponenseket A, B és C jelöli, akkor a háromszög egyes csúcsai a tiszta A, tiszta B és tiszta C komponenseknek felelnek meg. Az A és B csúcsot összekötő oldalon olyan elegyek találhatók, amelyekben C nincs jelen. A valóban három komponenset tartalmazó rendszerekhez rendelt pontok a háromszög belsejében vannak. Ezeknél az egyes komponensek móltörtje (természetesen lehet tömeg- vagy térfogattört is) a következő eljárással olvasható le: ha pl. a C komponens móltörtjére vagyunk kíváncsiak (13.1. ábra), akkor a ponton keresztül párhuzamosot húzunk a C csúccsal szemközti, vagyis AB oldallal. Ez a párhuzamos a CA és a CB oldalt is elmetszi, a C komponens móltörtjét mind a kettőről le lehet olvasni úgy, hogy az oldalra olyan beosztást készítünk, amelyen a C csúcshoz rendeljük az 1 értéket, a másik csúcshoz pedig a 0-t.²⁵ Az A és B komponens móltörtjének leolvasásánál ezzel analóg módon kell eljárni. Így a 13.1. ábrán bemutatott Q ponthoz tartozó móltörtek $x_A = 0,33$, $x_B = 0,12$ és $x_C = 0,55$.

Három különböző folyadék esetében a háromszögdiagramról általában az elegyedési viszonyokról lehet tájékozódni. Elég ritka, hogy három folyadék kölcsönösen ne

²⁵Az euklidészi geometria törvényei garantálják, hogy mindkét tengelyen ugyanazt az értéket olvashatjuk le.



13.2. ábra. Két tipikus elegyedési háromszögdiagram: egy folyadékpár nem elegyedik (bal oldal), két folyadékpár nem elegyedik (jobb oldal)

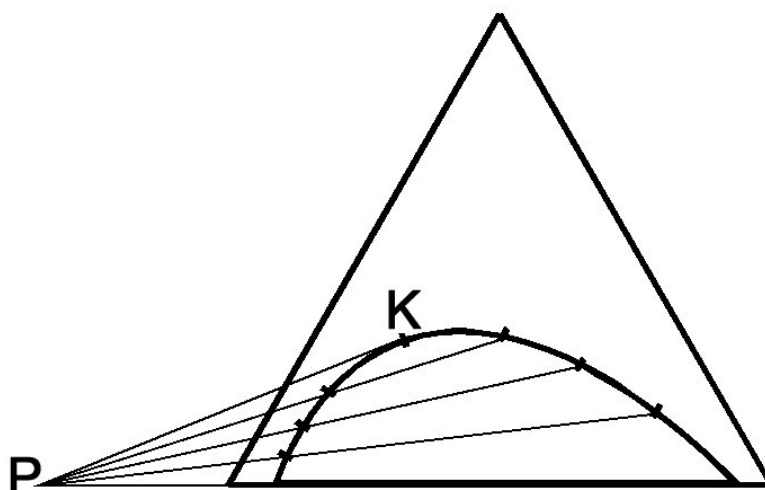
elegyedjen egymással, hiszen az elegyedési sajátságokat általában a poláros vagy apoláros jelleg határozza meg, s harmadik kategória nincsen. Így két tipikus elegyedési háromszögdiagramot lehet rajzolni, ezekre mutat példát a 13.2. ábra: a bal oldalon lévő esetben egy folyadékpár nem elegyedik, a jobb oldali esetben pedig kettő.

A 13.2. ábrán halványzöld színnel jelölt területek azok, ahol két különböző fázis van jelen. E két különböző fázis összetételét az ábrán sötétebb zöld színnel bejelölt vonalak, a konódák segítségével lehet meghatározni. A kétfázisú részben minden ponton csak egy konóda halad át; ennek az egyfázisú és kétfázisú tartományokat elválasztó íves vonallal való metszéspontjai megadják az egymással egyensúlyt tartó két fázis pontos összetételét. A két fázis mennyiségének arányát az emelőszabályból lehet meghatározni.

A tapasztalat szerint a konódák mind áthaladnak egy közös ponton (P), amely tipikusan a háromszögön kívülre esik. Erre mutat példát a 13.3. ábra, amely az egyetlen nem elegyedő folyadékpár esetét mutatja be. Az ábra speciális pontja a K kritikus elegyedési pont: ennek az egy pontnak nincs olyan párja, amellyel a vele egyensúlyt tartó összetételt adja meg. Az ábra geometriai értelmezésből egyértelműen következik, hogy a K pontból a P-be húzott egyenes érintője az egyfázisú és kétfázisú tartományt elválasztó íves határvonalnak.

13.3. A gyakorlat leírása

A gyakorlat során a kloroform-ecetsav-víz háromkomponensű rendszer fázisviszonyait tanulmányozza majd. Az ecetsav mind a kloroformmal, mind a vízzel korlátlanul elegyedik, de a kloroform és a víz egymással nem.



13.3. ábra. Kritikus elegyedési pont meghatározása

Készítsen olyan ecetsav-kloroform elegyeket, amelyeknek össztérfogata 20 cm^3 , kloroformtartalma pedig rendre 15, 30, 50, 60, 70, 80, 85, 90 és 95 térfogat%. (Figyelem! Legyen óvatos! A tiszta ecetsav, vagyis a jégcet hólyaghúzó hatású: bőrre cseppenve fájdalmas, napokig megmaradó hólyagot hagy!) Jegyezze fel pontosan, hogyan készültek az oldatok (V_{CHCl_3} és V_{AcOH} térfogatok). A komponenseket automata adagolóból mérje tiszta, száraz Erlenmeyer-lombikokba, majd keverje össze és zárja le őket. Ezután az elegyeket automata bürettából titrálja óvatosan desztillált vízzel, míg enyhe zavarosodást nem észlel (ekkor lesz a rendszer kétfázisú). Minden esetben jegyezze fel a zavarosodás megjelenéséig hozzáadott víz térfogatát ($V_{\text{víz}}$). Így kilenc mért pontja lesz az egy- és kétfázisú tartományokat elválasztó vonal megszerkesztéséhez.

A kritikus elegyedési pont megszerkesztéséhez szükséges konóda meghatározásához keverjen össze pontosan $25,0 \text{ cm}^3$ desztillált vizet, $25,0 \text{ cm}^3$ kloroformot és $5,0 \text{ cm}^3$ ecetsavat egy zárható Erlenmeyer-lombikban. Rázza össze alaposan az elegyet, vigye át választótölcsérbe és a lehető legpontosabban különítse el a fázisokat. Vegyen mindkét fázisból $0,50 \text{ cm}^3$ mintát, mérje meg ennek pontos tömegét, és fenolftalein indikátor mellett titrálja meg $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú NaOH-oldattal. Jegyezze fel a fogyásokat ($V_{\text{NaOH, vizes}}$ és $V_{\text{NaOH, szerves}}$).

A kloroformtartalmú oldatokat használat után NE a csapba öntse, hanem a fülke alatt található kloroformos hulladékgyűjtő edénybe.

13.4. Kiértékelés

1. Az első kísérletsorból számolja ki a zavarosodáshoz tartozó pontos oldatösszetételeket móltörtben (x) és tömegtörtben (y) is. A számolásokhoz szükség lesz

a három folyadék sűrűségére, ezek a következők: $\rho_{\text{víz}} = 0,997 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_{\text{CHCl}_3} = 1,478 \text{ g cm}^{-3}$ és $\rho_{\text{AcOH}} = 1,045 \text{ g cm}^{-3}$. Az adatokat foglalja össze a 13.1. táblázatnak megfelelő formában.

13.1. táblázat. Az egy- és kétfázisú területek határvonalához tartozó összetételek

kísérlet sorszáma	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$V_{\text{CHCl}_3} \text{ (cm}^3\text{)}$
$V_{\text{AcOH}} \text{ (cm}^3\text{)}$									
$V_{\text{víz}} \text{ (cm}^3\text{)}$									
$m_{\text{CHCl}_3} \text{ (g)}$									
$m_{\text{AcOH}} \text{ (g)}$									
$m_{\text{víz}} \text{ (g)}$									
$n_{\text{CHCl}_3} \text{ (mol)}$									
$n_{\text{AcOH}} \text{ (mol)}$									
$n_{\text{víz}} \text{ (mol)}$									
$\sum m \text{ (g)}$									
$\sum n \text{ (mol)}$									
y_{CHCl_3}									
y_{AcOH}									
$y_{\text{víz}}$									
x_{CHCl_3}									
x_{AcOH}									
$x_{\text{víz}}$									

- Készítsen két háromszögdiagramot, az egyiket a móltörtök, a másodikon a tömegtörtök szerepeljenek koncentrációegységként. Mindkettőn jelölje be azt a kilenc pontot, amely az egy- és kétfázisú rendszerek határvonalán van. Ezekre alapozva húzza meg a tartományok határát jelölő folytonos vonalat.
- A második mérésor titrálási eredményeiből határozza meg a szerves és a vizes fázis ecetsavtartalmát tömegtörtben.
- Húzza be azokat az egyeneseket a tömegtörttel kifejezett fázisdiagramon, amely mentén az ecetsav tömegtörtje az előző pontban kiszámolt érték a szerves fázisban, majd húzza meg ezt a vonalat a vizes fázisú eredmények eredményei alapján is. Ezek metszéspontja a már elkészített határvonallal megadja két, egymással egyensúlyt tartó fázis összetételét az ábrán.
- Húzzon egyenest az előző pontban meghatározott két ponton át, és határozza meg ennek a metszéspontját a kloroform-víz tengellyel. Ez lesz a 13.3. ábrán P-vel jelölt pont.

6. Húzzon a P pontból érintőt a már megszerkesztett íves határvonalhoz. A K érintési pont a kritikus elegyedési pont: határozza meg az ehhez tartozó rendszerösszetételt.

13.5. Kérdések haladóknak

1. Hogyan tudja a kísérlet elvégzése nélkül is eldönteni, hogy a második mérésor alatt a fázisok szétválasztásánál a szerves vagy a vizes fázis lesz-e felül?
2. Miért elég egyetlen konódát megszerkeszteni a mérési adatokból, ha a P pont két konóda metszéspontja?
3. Milyen speciális tulajdonságai lehetnek a kritikus elegyedési pontnak?
4. Hogyan tudná megbecsülni, hogy hol kell a kilenc pontra húzott határvonalnak a kloroform-víz tengelyt metszenie?
5. Miért esnek egy egyenesre az ecetsav egy adott tömegtörtjéhez, de a maradék két komponens különböző mennyiségeihez tartozó pontok?
6. Milyen gondolatmenet alapján tudná a kritikus elegyedési pontot meghatározni a móltörteket tartalmazó háromszögdiagramon is?

14. Komplex összetételének meghatározása spektrofotometriával

14.1. Átismétlendő anyag

1. A kémiai egyensúly termodinamikai leírása (előadás)
2. Spektrofotometria és Lambert–Beer-törvény (ez a jegyzet, B. fejezet)

14.2. Elméleti háttér

Egy ML_n komplex képződését a következő egyensúlyi reakcióval adhatjuk meg:



A tömeghatás törvénye következtében a reakció egyensúlyi állandóját a következőképpen írjuk fel:

$$K = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (14.2)$$

Ebben a képletben K a komplex stabilitási szorzata, $[M]$ a szabad fémion egyensúlyi koncentrációja, $[L]$ a szabad ligandum egyensúlyi koncentrációja, $[ML]$ a komplex egyensúlyi koncentrációja, n pedig a fémionhoz koordinált ligandumok száma.

A komplexek összetételének meghatározására szolgáló általános módszert Job módszerének nevezik: a ligandumnak és a fémionnal azonos koncentrációjú oldatát használva készítenünk kell egy olyan mintasort, amelyben a két analitikai koncentráció összege állandó, de az arányuk változik. (Például a végső térfogat mindig 10 cm^3 , és a mintákat úgy készítjük, hogy a ligandumoldat $x \text{ cm}^3$ -ét összekeverjük $(10 - x) \text{ cm}^3$ fémoldattal.) Könnyen bebizonyítható, hogy abban az oldatban lesz a legnagyobb a komplex koncentrációja, ahol a ligandum és a fémion analitikai koncentrációinak aránya éppen megegyezik ezen két komponens komplexbeli arányával.

Először is figyelembe kell venni, hogy a ligand és a fém analitikai koncentrációinak összege állandó az összes mintában:

$$c = c_L + c_M \quad (14.3)$$

Ezt az egyenletet c_L szerint deriválva a következőt kapjuk:

$$0 = 1 + \frac{dc_M}{dc_L} \quad (14.4)$$

Az egyenlet egyszerű átrendezésével a c_M c_L szerinti deriváltjára ezt írhatjuk fel:

$$\frac{dc_M}{dc_L} = -1 \quad (14.5)$$

A tömegmegmaradás törvényét alkalmazva a fémionra:

$$[M] = c_M - [ML_n] \quad (14.6)$$

Hasonlóképpen - a tömegmegmaradást alkalmazva a ligandumra - a következő összefüggést kapjuk:

$$[L] = c_L - n[ML_n] \quad (14.7)$$

Ezen egyenletek segítségével az egyensúlyi állandó az alábbi formában adható meg:

$$K = \frac{[ML_n]}{(c_M - [ML_n])(c_L - n[ML_n])^n} \quad (14.8)$$

Ezt az egyenletet c_L szerint deriválva:

$$0 = K \frac{d[ML_n]}{dc_L} + \frac{-K}{(c_M - [ML_n])} \left(-1 - \frac{d[ML_n]}{dc_L} \right) + \frac{-nK}{(c_L - n[ML_n])} \left(1 - n \frac{d[ML_n]}{dc_L} \right) \quad (14.9)$$

Ott, ahol az ML_n komplex koncentrációja maximális, a $d[ML_n]/dc_L$ differenciálhányados értéke nulla. Az előző egyenlet így nagyon egyszerű formában adható meg:

$$0 = \frac{K}{(c_M - [ML_n])} + \frac{-nK}{(c_L - n[ML_n])} \quad (14.10)$$

Ez az egyenlet tovább rendezhető:

$$n(c_M - [ML_n]) = (c_L - n[ML_n]) \quad (14.11)$$

Végül vegyük észre, hogy az $n[ML_n]$ kifejezés mindkét oldalon megjelenik, így egyszerűsíthetünk vele, és megkapjuk a két analitikai koncentráció arányát:

$$\frac{c_L}{c_M} = n \quad (14.12)$$

Ez a gondolatmenet azt bizonyítja, hogy a ML_n koncentrációja pont akkor maximális, amikor a ligandum és a fém koncentrációjának az aránya n , azaz a sztöchiometrikus érték.

Ha a komplex színes, akkor könnyen meghatározható az az arány, amelyen maxi-

mális a komplexképződés, így a komplex összetétele is egyszerűen meghatározható. A Lambert–Beer-törvény szerint az oldat abszorbanciáját (A) egy adott hullámhosszon λ a következőképpen adhatjuk meg:

$$A = \epsilon_{\lambda} c l \quad (14.13)$$

Ha mindhárom komponensnek (M , L és ML_n) van fényelnyelése, akkor az egyenlet három tagból fog állni:

$$A = (\epsilon_M[M] + \epsilon_L[L] + \epsilon_{ML_n}[ML_n])l \quad (14.14)$$

Ebben az egyenletben mindhárom részecske moláris abszorbanciája megjelenik. Ha nem képződne a komplex, akkor a következő abszorbanciaértéket mérnénk:

$$A' = \epsilon_M(c - c_L)l + \epsilon_L c_L l \quad (14.15)$$

Az A és A' abszorbanciák közötti különbség a következőképpen írható fel, ha figyelembe vesszük az anyagmegmaradást:

$$\begin{aligned} A - A' &= \epsilon_M(c - c_L - [ML_n])l + \epsilon_L(c_L - n[ML_n])l + \epsilon_{ML_n}[ML_n]l \\ &= -\epsilon_M(c - c_L)l - \epsilon_L c_L l = \\ &= (\epsilon_{ML_n} - \epsilon_M - n\epsilon_L)[ML_n]l \end{aligned} \quad (14.16)$$

Emiatt a közvetlen arányosság miatt egyértelmű, hogy az $(A - A')$ -nek szélsőértéke van ott, ahol a $[ML_n]$ -nek. Ezért az abszorbanciajel mérése felhasználható a komplex összetételének a meghatározására.

14.3. A gyakorlat leírása

Kérdezze meg a gyakorlatvezetőjét, hogy melyik fémion-ligandum párral kell dolgoznia. Készítsen a fémiont és a ligandumot tartalmazó törzsoldatból is egy-egy 100 cm³-es, 20-szoros hígítását, majd állítsa össze a 14.1. táblázatban megadott mintákat:

14.1. táblázat. Az egyes minták összetétele

Minta sorszáma	V_M (cm ³)	V_L (cm ³)	Minta sorszáma	V_M (cm ³)	$V_{víz}$ (cm ³)
1	1,0	9,0	1'	1,0	9,0
2	2,0	8,0	2'	2,0	8,0
3	3,0	7,0	3'	3,0	7,0
4	4,0	6,0	4'	4,0	6,0
5	5,0	5,0	5'	5,0	5,0
6	6,0	4,0	6'	6,0	4,0
7	7,0	3,0	7'	7,0	3,0
8	8,0	2,0	8'	8,0	2,0
9	9,0	1,0	9'	9,0	1,0

Helyezze az első sorozatba tartozó mintákat (1-9) fehér papírra, és válassza ki a legerősebb színűt. Töltsön meg egy 1,000 cm úthosszú küvettát ezzel az oldattal, és mérke meg a spektrumát a látható hullámhossztartományban (370-650 nm), referenciaként vizet használva. Válassza ki azt a hullámhosszat, amelyen az abszorbancia a legnagyobb (ezt nevezzük a spektrum csúcsának). Mérje meg az összes többi oldat abszorbanciáját ezen az egy hullámhosszon.

Mérje meg a második sorozat összes mintájának (1'-9') az abszorbanciáját ugyanazon a hullámhosszon.

Végül mérje meg a fémion-oldat abszorpciós spektrumát a fém eredeti (hígítatlan) törzsoldatában.

14.4. Kiértékelés

1. Ábrázolja a két abszorpciós spektrumot (azaz a komplexét és a fémionét). A kiválasztott hullámhosszon adja meg a mért abszorbanciaértékeket a 14.2. táblázathoz hasonló formában.

14.2. táblázat. A Job-módszerhez használt mérési adatok

Minta sorszáma	V_M (cm ³)	A	A'	$A - A'$
1 és 1'				
2 és 2'				
...				

2. Ábrázolja az $A - A'$ értékeket a (cm³-ben megadott) fémoldat térfogatok függ-

vényében, keresse meg a maximumot az ábrán, és ez alapján adja meg a komplex összetételét.

14.5. Kérdések haladóknak

1. Mi látható a Job-ábrázoláson, ha egynél többféle komplex alakul ki a rendszerben?
2. Előfordulhat, hogy a $\epsilon_{ML_n} = \epsilon_M + n\epsilon_L$ egyenlet érvényes a rendszerben mérhető moláris abszorbanciákra. Mit okoz ez a véletlen egybeesés a mért jelben? Lehetséges-e az értékelést ilyen körülmények között is elvégezni?
3. Miért nincsenek olyan pontok a 14.1. táblázatban, az M vagy L oldat térfogata 0.0 cm^3 ?
4. Mennyi lehet egy komplex koordinációs száma, azaz n értéke?

15. Órareakció kinetikájának a vizsgálata

15.1. Átismétlendő anyag

1. Sebességi egyenletek (előadás)
2. van't Hoff módszer (kezdeti sebességek módszere) a reakció rendűségének a meghatározására (előadás; ez a jegyzet, 5. fejezet)

15.2. Elméleti háttér

Amint azt az elsőrendű folyamat vizsgálata során láthatta (5. fejezet), egy tet-szőleges komponensre vonatkozó reakciórendűséget a kezdeti sebesség módszerével lehet meghatározni: ekkor a kiválasztott komponens koncentrációját szisztemati-kusan változtatjuk, miközben az összes többi komponens koncentrációját állandó értéken tartjuk.

Savas körülmények között a jodát- és jodidionok a következő egyenlet szerint reagálnak egymással (az úgynevezett Dushman-reakcióban):



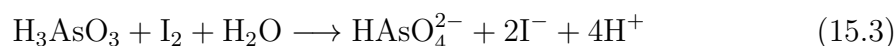
Ez egy összetett reakció. Három reagens szerepel az egyenletben, és mindegyi-küknek különböző a sztöchiometriai együtthatója. Ha a reakció sebességi egyenlete hatványszorzat alakú, akkor a reakciósebesség a következő formában adható meg:

$$r_0 = -\frac{d[\text{IO}_3^-]}{dt} = k[\text{IO}_3^-]^{\beta_{\text{IO}_3^-}} [\text{I}^-]^{\beta_{\text{I}^-}} [\text{H}^+]^{\beta_{\text{H}^+}} \quad (15.2)$$

Ebben az egyenletben a szögletes zárójelek az adott komponens (moláris) kon-centrációját jelölik.

A reakciót az alábbiak szerint lehet követni: a képződött jód keményítővel színes komplexet képez. A jódot azonban egy olyan segédreagenssel reagáltatjuk, ame-lyet minden kísérletnél azonos kezdeti koncentrációban használunk, de ez jóval ala-csonyabb, mint az összes többi reagens kezdeti koncentrációja. Ez lehetővé teszi, hogy a vizsgált reakció csak alacsony konverziót érjen el, így a kezdeti sebesség és más kinetikai paraméterek viszonylag egyszerűen meghatározhatóak. Mindaddig, amíg a segédreagens (ebben az esetben az arzénessav) jelen van, a jód nem hal-mozódik fel, hanem gyors reakcióban tovább reagál. Ha meg szeretnénk határozni a reakció jodátionra vonatkozó rendűségét, akkor a jodátion kezdeti koncentrációja szisztematikusan kell változtatni állandó arzénessav-koncentráció mellett. Az állandó segédreagens-koncentráció miatt a reakció mindig ugyanolyan konverzióig fog lejárt-

szódni a jód-keményítő komplex színének a megjelenéséig. A színváltozás hirtelen következik be, és a keverés, valamint a színváltozás között eltelt idő (Δt , reakcióidő vagy Landolt-idő²⁶) könnyen mérhető. A jód és az arzénessav a következőképpen reagál egymással:



Az arzénessav kezdeti koncentrációjának a változtatásával "hangolható" a jód megjelenéséig eltelt idő, így ezt a reakciót időnként órareakciónak²⁷ is nevezik.

A reakció kezdeti sebessége az alábbi képlettel határozható meg, mely tartalmazza a 15.1 és 15.3 reakció sztöchiometriai együtthatóit:

$$-\frac{d[\text{IO}_3^-]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{H}_3\text{AsO}_3]}{\Delta t} \quad (15.4)$$

Ebben az egyenletben $\Delta[\text{H}_3\text{AsO}_3]$ az arzénessav kezdeti koncentrációja a reakcióelegyben, Δt pedig a mért reakcióidő (Landolt-idő).

15.3. A gyakorlat leírása

Készítse el a két pufferoldatot az alábbiak szerint:

- A puffer: Mérjen be $100,0 \text{ cm}^3$ $0,75 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú NaCH_3COO -oldatot és $100,0 \text{ cm}^3$ $0,20 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú CH_3COOH -oldatot egy $500,0 \text{ cm}^3$ -es mérőlombikba. Töltse jelre a mérőlombikot desztillált vízzel. (Ebben az oldatban $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.)
- B puffer: Mérjen be $40,0 \text{ cm}^3$ $0,75 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú NaCH_3COO -oldatot és $80,0 \text{ cm}^3$ $0,20 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú CH_3COOH -oldatot egy $200,0 \text{ cm}^3$ -es mérőlombikba. Töltse jelre a mérőlombikot desztillált vízzel. (Ebben az oldatban $[\text{H}^+] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.)

Állítsa össze a 15.1. táblázatban megadott oldatokat száraz főzőpoharakban, kivéve a KI-oldatot, amelyet külön főzőpohárba kell bemérni.

Írja le az összes kiadott törzsoldat (KI, KIO_3 , H_3AsO_3) koncentrációját a jegyzőkönyvébe.

²⁶Landolt-időnek nevezzük nem csak a Landolt-reakció esetében mérhető reakcióidőt, hanem bármely órareakcióban mérhető azon időtartamot, mely a reakció indítása és a jól érzékelhető koncentrációváltozás között eltelik.

²⁷Azon kémiai reakció-rendszerek összessége, ahol a reakció egy jól definiált időtartam – úgynevezett Landolt-idő – után mutat jól érzékelhető koncentrációváltozást. Ezt a jelenséget a rendszert jellemző kinetikai és/vagy sztöchiometriai kényszer hozza létre.

15.1. táblázat. Az egyes minták összetétele a kezdeti sebesség meghatározásához

kísérlet sorszáma	V_{KI} (cm ³)	V_{KIO_3} (cm ³)	$V_{\text{H}_3\text{AsO}_3}$ (cm ³)	$V_{\text{keményítő}}$ (cm ³)	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ (cm ³)	$V_{\text{A puffer}}$ (cm ³)	$V_{\text{B puffer}}$ (cm ³)
1	6,0	2,0	0,5	1,0	7,5	33	0
2	6,0	3,0	0,5	1,0	6,5	33	0
3	6,0	4,0	0,5	1,0	5,5	33	0
4	6,0	5,0	0,5	1,0	4,5	33	0
5	8,0	2,0	0,5	1,0	5,5	33	0
6	10,0	2,0	0,5	1,0	3,5	33	0
7	12,5	2,0	0,5	1,0	1,0	33	0
8	6,0	2,0	0,5	1,0	7,5	22	11
9	6,0	2,0	0,5	1,0	7,5	11	22
10	6,0	2,0	0,5	1,0	7,5	0	33

A reakció elindításához a KI-oldatot hirtelen öntse a többi komponens keverékéhez, és indítsa el a stoppert. A tíz kísérletet viszonylag gyorsan elvégezheti, ha 20 főzőpohárban előkészíti az összes szükséges oldatot, és kb. fél-egyperces időközönként indítja a kísérleteket. Minden egyes kísérletnél jegyezze fel azt az időt, ami a jód-keményítő komplex kék színének a hirtelen megjelenéséig eltelik. Adja meg a kísérletileg mért reakcióidőket (Δt) a 15.2. táblázatban.

A kinetikai mérés után állítsa össze ismét az 1, 8, 9 és 10-es számú mintát, de ez esetben KIO₃-oldat helyett desztillált vizet használjon. Ezeknél az oldatoknál minden komponenst (a KI-ot is) teheti ugyanabba a főzőpohárba, mert itt nem fog reakció lejátszódni. Ennek megfelelően természetesen a reakcióidőt sem kell mérnie. Meg kell azonban mérnie a négy oldat pH-ját egy pH-mérővel, melyet előtte két pufferrel bekalibrált. Az így mért pH ugyanannyi, mint a KIO₃ot is tartalmazó oldatok pH-ja volt. Adja meg a mért pH-értékeket a 15.2. táblázatban ($-\text{pH} = \log_{10}[\text{H}^+]$). Számítsa ki a hidrogénion-koncentrációkat.

15.4. Kiértékelés

1. Számítsa ki a kísérletek kezdeti sebességét, és adja meg őket a 15.2. táblázat formájában:

15.2. táblázat. Reakcióidők (Δt (s)), kezdeti sebességek (r_0 (mol dm⁻³ s⁻¹)) és koncentráció ([X] (mol dm⁻³)) értékek a reakció rendűségének a meghatározásához

kísérlet sorszáma	Δt	r_0	$\log_{10} r_0$	$[\text{IO}_3^-]$	$\log_{10} [\text{IO}_3^-]$	$[\text{I}^-]$	$\log_{10} [\text{I}^-]$	$[\text{H}^+]$	$\log_{10} [\text{H}^+]$
1

2. Az egyedi reakciórendek meghatározásához használja a következő adatsorokat:
 1., 2., 3. és 4. mérés a jodátion részrendjének a meghatározásához; 1., 5., 6. és 7. mérés a jodidion részrendjének a meghatározásához; 1., 8., 9. és 10. mérés a hidrogénion rendűségének a meghatározásához.

A szokásos hatványszorzat alakú sebességi egyenleteknél lineáris kapcsolat van a kezdeti sebességek logaritmusai és a vizsgált komponens koncentrációjának a logaritmusai között. A reakció adott komponensre vonatkozó rendűségét az egyenes meredeksége adja meg. Például jodidion esetén:

$$\log_{10} r_0 = \log_{10} k' + \beta \text{I}^- \log_{10} [\text{I}^-] \quad (15.5)$$

Az illesztett egyenes tengelymetszete k' , amely tartalmazza a fennmaradó komponensek kezdeti koncentrációit és ezek részrendűségeit, valamint a sebességi állandó (k) értékét is. Ábrázolja a $\log_{10} r_0$ értékeket a megfelelő komponens \log_{10} koncentrációjának a függvényében, és állapítsa meg a reakció részrendűségeit (βIO_3^- , βI^- és βH^+ a 15.2. egyenletben).

3. A 15.2. egyenlet segítségével számolja ki a sebességi állandó (k) értékét mind a tíz kísérletből, felhasználva az előző lépésben meghatározott részrendűségeket. Adja meg az értékek átlagát és szórását. Ne feledje megadni a mértékegységet is!

15.5. Kérdések haladóknak

1. Mi az előnye annak, ha a kinetikában a kezdeti sebességeket határozzuk meg a bármely más időpontban mérhető reakciósebességek helyett?
2. Miért nem szükséges termosztálni az oldatokat?
3. Ha egy reakció kinetikája nem írható fel hatványszorzat alakban, akkor hogyan néz ki a $\log_{10} r_0$ versus $\log_{10} [\text{X}]$ függvénye?
4. Milyen egyéb órareakciókat ismer?

16. A kinetikus sóhatás vizsgálata

16.1. Átismétlendő anyag

1. Oldott anyag aktivitása, aktivitási együttható (előadás)
2. Debye-Hückel elmélet elektrolitokra (előadás)
3. Reakciómechanizmusok, sebességi elméletek (előadás)
4. Az aktivitásokkal és koncentrációkkal megadott egyensúlyi állandók kapcsolata (ez a jegyzet, E. fejezet)
5. Órareakció kinetikájának a vizsgálata (ez a jegyzet, 15. fejezet)

16.2. Elméleti háttér

Az oldatfázisú reakciók jelentősen különböznek a gázfázisú reakcióktól. Az oldószer kémiai minősége nagyban befolyásolja a reakció sebességét, és a legtöbb esetben az oldószer valamilyen módon kölcsönhatásba lép a reagensekkel. Ugyanez a helyzet, ha az ionok közötti reakciók vizes oldatban játszódnak le: a víz elősegíti az oldott sók disszociációját, mivel a hidratáció (vagy nemvizes oldószerekben a solvatáció) energiafelszabadulással jár. Noha az aktivitást főleg a termodinamikában használjuk, valójában eléggé általános, hogy a kinetikus sóhatást is az oldott ionok aktivitási együtthatójának a segítségével értelmezzék.

A Debye-Hückel elmélet kimondja, hogy egy elektrolit jelenléte elsősorban az oldat ionerősségét (I) befolyásolja, amelyet a következőképpen számolhatunk ki:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (16.1)$$

Ebben az egyenletben z_i az i ion töltése és c_i a koncentrációja. Az Eyring-egyenlet és a Debye-Hückel-elmélet egyesítésével a következő egyenletet kapjuk:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{z_1 z_2 e^2}{k_B T \epsilon a} + \frac{z_1 z_2 e^2}{k_B T \epsilon (1 + I a)} \quad (16.2)$$

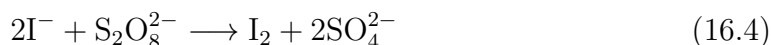
Itt ϵ a közeg dielektromos állandója, e az elektron töltése, a a legkisebb távolság két ion között, k_0 pedig a sebességi állandó értéke ideális (referencia) körülmények között. Ionok közötti reakciókban a referenciaállapot az, ha $\epsilon \rightarrow \infty$ és $I \rightarrow 0$. Híg vizes oldatokban az előző képlet némiképp egyszerűsíthető az alábbiak megfelelően:

$$\log_{10} \left(\frac{k}{k_0} \right) = 1,02 z_1 z_2 \sqrt{I} \quad (16.3)$$

A (16.3) egyenletet a kémiai kinetikában Brønsted-egyenletként szokták hivatkozni. Fontos megemlíteni, hogy a (16.3) egyenlet egy értékegyenlet: az I ionerősség értékét mol dm^{-3} mértékegységben kell beírni az egyenletbe.

Az ionerősség kiszámítása során az összes, oldatban található ionnak a hozzájárulását figyelembe kell venni, ideértve a reaktánsokat és a nem reaktív ionokat is. A (16.3) egyenlet alapján ha a $\log_{10}k$ értékeket ábrázoljuk a \sqrt{I} függvényében, akkor egyenest kapunk. Ezt kísérletileg számos ionos reakcióban igazolták olyan esetekben, ahol az ionerősség viszonylag kicsi volt. Ennek az egyenletnek az alkalmazhatóságát azonban korlátozza a kibővített Debye-Hückel elmélet érvényességi tartománya, ami azt jelenti, hogy nagyobb ionerősségeknél a linearitástól való eltérés várható.

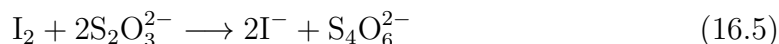
Ezen gyakorlat során a jodidion és a peroxodiszulfátion között végbemenő viszonylag egyszerű reakciót fogja vizsgálni. A folyamat sztöchiometriáját a következő egyenlettel adhatjuk meg:



A jód megjelenése a rendszerben időben kényelmesen követhető nátrium-tioszulfáttal történő titrálással (jodometria).

Ennek a követési módszernek egy módosított változata, amikor a reakció megkezdése előtt tioszulfát-oldatot adunk a reakcióelegyhez, és ily módon egy egyszerű jódóra-reakció jön létre. Az az idő, aminek az elteltével a jód megjelenése láthatóvá válik, jelzi azt a pillanatot, amikor a tioszulfát-ion teljesen elfogyott a rendszerből. Ennélfogva, ha a kezdeti tioszulfát-koncentrációt állandó és alacsony értéken tartjuk a többi reagens koncentrációjához képest, akkor a folyamat kezdeti sebessége könnyen meghatározható.

A reakcióban a jód tioszulfátion általi redukciója párhuzamosan játszódik le a jodidion és peroxodiszulfát-ionok közötti, vizsgált reakcióval:



Ez a folyamat sokkal gyorsabb, mint a jodidion és a peroxodiszulfát-ionok közötti reakció, tehát a jód nem jelenik meg a rendszerben mindaddig, amíg a tioszulfát-ion teljesen el nem fogyott. Amikor a jód megjelenik a rendszerben, akkor az oldathoz adott keményítővel intenzív kék színű zárványkomplexet képez, amely vizuálisan könnyen kimutatható. A tioszulfát-iont jóval kisebb koncentrációban használjuk a másik két reagenshez képest, így a vizsgált reakció konverziója a jód megjelenésének pillanatában kellően kicsi ahhoz, hogy a kezdeti sebességet közvetlenül a mért időből kiszámíthassuk.

A kémiai szakirodalomból ismert, hogy a jodidion és a peroxodiszulfátion közötti

reakciója elsőrendű mindkét reagensre nézve:

$$r_0 = k[\text{I}^-][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \quad (16.6)$$

Ebben az egyenletben k a reakció bruttó másodrendű sebességi együtthatója.

A reakció kezdeti sebessége az alábbi képlettel határozható meg, mely tartalmazza a (16.4) és (16.5) reakciók sztöchiometriáját is:

$$r_0 = -\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} \approx \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{\Delta t} \quad (16.7)$$

Ebben az egyenletben, $\Delta[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ a tioszulfát kezdeti koncentrációja a reakcióelegyben, Δt pedig a mért reakcióidő (Landolt-idő). Elvileg a k értékét egyetlen kísérlet alapján is meg lehetne határozni, mivel a sebességi egyenlet már ismert. Ugyanakkor általában célszerű több mérést is végezni különböző kezdeti koncentrációkkal, hogy az eredmények reprodukálhatóságát is lássuk.

16.3. A gyakorlat leírása

Használja a következő törzsoldatokat:

- 0,01 mol dm⁻³ KI-oldat
- 0,01 mol dm⁻³ K₂S₂O₈-oldat
- 0,001 mol dm⁻³ Na₂S₂O₃-oldat
- 0,25 mol dm⁻³ KNO₃-oldat
- Keményítőoldat

Állítsa össze a 16.1. táblázatban felsorolt mintaoldatokat száraz főzőpoharakban, de a kálium-peroxodiszulfátot még ne adja hozzá, hanem azt külön főzőpoharakba mérje ki.

A reakció elindításához a K₂S₂O₈-oldatot hirtelen öntse a többi komponens keverékéhez, és indítsa el a stoppert. A kilenc kísérletet viszonylag gyorsan elvégezheti, ha 18 főzőpohárban előkészíti az összes szükséges oldatot, és kb. fél-egyperces időközönként indítja a kísérleteket. Minden egyes kísérletnél jegyezze fel azt az időt, ami a jód-keményítő komplex kék színének a hirtelen megjelenéséig eltelik. Adja meg a kísérletileg mért reakcióidőket (Δt).

16.1. táblázat. Az egyes minták összetétele a kinetikus sóhatás tanulmányozásához a jódóra-reakcióban

experiment number	$V_{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8}$ (cm ³)	V_{KI} (cm ³)	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ (cm ³)	$V_{\text{keményítő}}$ (cm ³)	V_{KNO_3} (cm ³)	$V_{\text{víz}}$ (cm ³)
1	8,0	20,0	1,0	1,0	0	20,0
2	8,0	20,0	1,0	1,0	1,3	18,7
3	8,0	20,0	1,0	1,0	2,9	17,1
4	8,0	20,0	1,0	1,0	4,9	15,1
5	8,0	20,0	1,0	1,0	7,2	12,8
6	8,0	20,0	1,0	1,0	9,9	10,1
7	8,0	20,0	1,0	1,0	12,9	7,1
8	8,0	20,0	1,0	1,0	16,3	3,7
9	8,0	20,0	1,0	1,0	20,0	0,0

16.4. Kiértékelés

1. Számítsa ki a kísérletek kezdeti sebességét, és adja meg őket a 16.2. táblázat formájában:

16.2. táblázat. Reakcióidők (Δt (s)), kezdeti sebességek (r_0) és koncentrációk ($[X]$) a jódóra-reakcióban

kísérlet sorszáma	Δt (s)	$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ (mol dm ⁻³)	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ (mol dm ⁻³)	$[\text{I}^-]$ (mol dm ⁻³)	r_0 (mol dm ⁻³ s ⁻¹)
1

2. Számolja ki a sebességi együtthatókat (k), és adja meg őket a 16.3. táblázatnak megfelelő formátumban:

16.3. táblázat. Sebességi együtthatók a jódóra-reakcióban

kísérlet sorszáma	k (dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	$\log_{10}k$	ionerősség, I (mol dm ⁻³)	\sqrt{I} (mol ^{1/2} dm ^{-3/2})
1

3. Számolja ki az egyes oldatok ionerősség értékeit (k), és adja meg őket a 16.3. táblázatnak megfelelő formátumban.
4. Ábrázolja a $\log_{10}k$ értékeket a \sqrt{I} függvényében. Illesszen egy egyenest a pontokra, és határozza meg az egyenes meredekségét és tengelymetszetét. A tengelymetszetből adja meg a sebességállandó értékét 0 ionerősségre (k_0).
5. Hasonlítsa össze az egyenes meredekségét az (16.3) egyenlet alapján várható értékkel.

16.5. Kérdések haladóknak

1. Milyen sók használhatók egy reakciórendszerben az ionerősség kívánt értékre való állításához?
2. Miért használnak állandó (és nagy) ionerőt a legtöbb kinetikai méréshez?
3. Mérései alapján milyen következtetést vonhat le a jóóra-reakció mechanizmusáról? Melyik adatai alapján vonta le ezt a következtetést?
4. Milyen reakciók sebességét nem befolyásolja az oldat ionerőssége?
5. Megtalálja-e, hogy milyen logika alapján terveztük meg az oldatok összetételét?

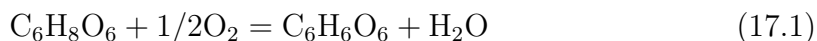
17. Az aszkorbinsav katalitikus oxidációjának elektrokémiai vizsgálata

17.1. Átismétlendő anyag

1. Elsőrendű reakciók sebességi egyenlete (előadás)
2. Dinamikus elektrokémia (előadás)

17.2. Elméleti háttér

Ebben a gyakorlatban elektrokémiai módszert, voltammetriát fog használni az aszkorbinsav - amely az ember számára nélkülözhetetlen anyag, és C-vitaminként is ismert - katalitikus oxidációjának a kinetikai vizsgálatára. A spontán oxidáció egyenlete a következőképpen adható meg:



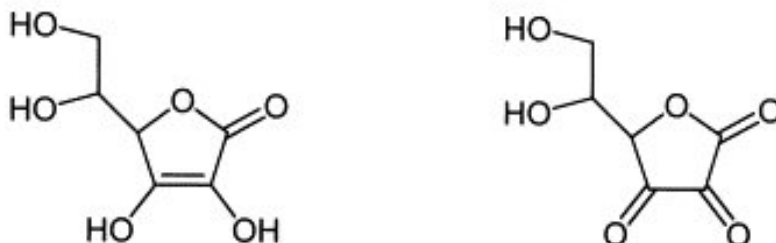
A reakciót többértékű fémionok katalizálják. Állandó oxigénfelesleg esetében a reakció pszeudo-elsőrendű. Ebben az esetben a mért sebességi állandó egy *látszólagos sebességi állandó*.

Tekintsük az alábbi egyszerű reakciót:



Ebben a reakcióban az A és B reaktánsokból P termék képződik. Tegyük fel, hogy a reakció az alábbi elsőrendű sebességi egyenlettel jellemezhető:

$$r = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = \frac{d[\text{P}]}{dt} = k[\text{A}] \quad (17.3)$$



17.1. ábra. Az aszkorbinsav (C-vitamin, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) és a dehidroaszkorbinsav ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$) szerkezete

Ha szeretnénk meghatározni k értékét, akkor követnünk kell az $[A]$, $[B]$ vagy $[P]$ koncentráció változását a t idő függvényében. Vizsgáljuk most meg az $[A]$ koncentrációjának a változását: ha $[A]_0$ -val jelöljük a kiindulási ($t = 0$) koncentrációt, akkor a 17.3 differenciálegyenlet megoldása:

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad (17.4)$$

Egy első rendű reakcióban a koncentráció az időben exponenciálisan változik. Másrészt a meghatározó (azaz kis koncentrációban lévő) reagens koncentrációjának a logaritmusa lineárisan változik az idő függvényében, ami jól látszik, ha az 17.4 egyenlet mindkét oldalának vesszük a természetes logaritmusát:

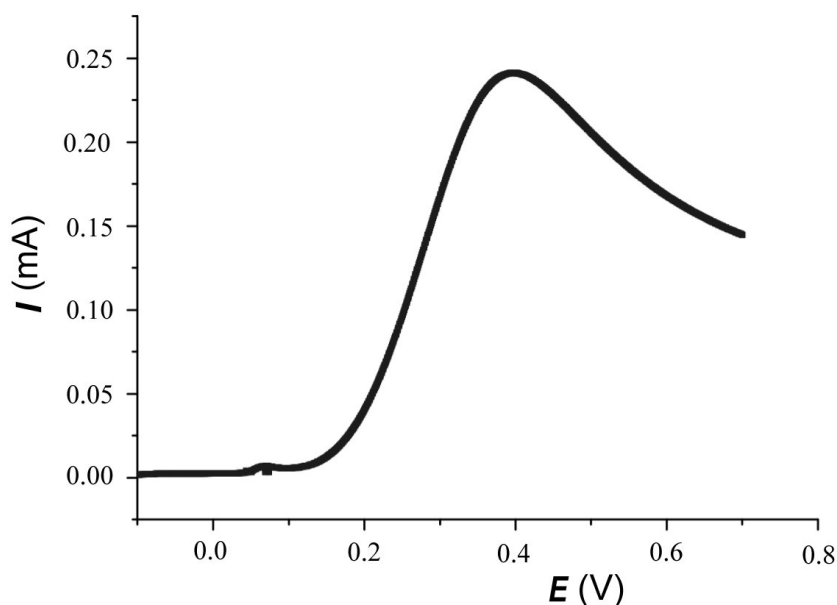
$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad (17.5)$$

Annak az eldöntésére, hogy vajon egy reakció elsőrendű-e, hagyományosan az $\ln[A]$ értékeket ábrázoljuk az idő függvényében, és megnézzük, hogy a pontokra egyenes illeszthető-e. Ha igen, akkor a reakció elsőrendű, és az egyenes meredeksége megadja a k sebesség állandót. A személyi számítógépek elterjedésével azonban ez a módszer (az úgynevezett linearizálás, mivel az összefüggést úgy rendezzük át, hogy egy egyenes egyenletét kapjuk) elavulttá vált. A modern tudományban a linearizálás helyett olyan illeszkedő szoftvereket használnak, amelyek a nemlineáris legkisebb négyzetek módszerét használja.

Az az analitikai módszer, amelyet a kísérletek során az aszkorbinsav koncentrációjának a követésére használnak, a voltammetria. Ez egy elektroanalitikai módszer, amelyben az analitikai jelet úgy kapjuk, hogy megmérjük az áramot két megfelelően választott elektróda között, miközben a potenciált változtatjuk. A voltammetriás kísérlet analitikai adatai *voltammogram* formájában kapjuk meg, amely megadja a mért áramerősséget az elektródok közötti potenciálkülönbség függvényében. Egy reprezentatív voltammogramot mutat be a 17.2 ábra. Általában a mért potenciálérték a vizsgált anyag kémiai minőségére jellemző, míg a mennyiségi információ az áramerősség értékéből számolható ki.

17.3. A gyakorlat leírása

Voltammetriával fogja meghatározni az aszkorbinsav koncentrációját különböző t időpontokban. Először egy kalibrációs görbét kell készítenie, majd az aszkorbinsav oxidációját valós időben követni voltammetria segítségével. Először készítsen $25,0 \text{ cm}^3$ $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú törzsoldatot úgy, hogy megfelelő mennyiségű aszkorbinsavat old fel ioncserélt vízben.



17.2. ábra. Egy tipikus voltammogram

- (1) *Aszkorbinsav-minták mérése a kalibrációs görbéhez:* Vegyen elő egy tiszta, kis méretű főzőpoharat, és mérjen bele 10 cm^3 $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú NaCl-oldatot. Helyezze a főzőpoharat a mágneses keverőre, és tegyen egy mágneses keverőtestet a főzőpohárba.

Helyezze az elektródokat az oldatba. Szén munkaelektrodot, Ag/AgCl referenciaelektrodot és platina segédelektrodot fog használni. Használat előtt polírozza a szén munkaelektrodot!

Vegyen fel egy ciklikus voltammogramot $-0,2$ és $0,8 \text{ V}$ között, 100 mV s^{-1} leolvasási sebességgel. Ha szükséges, állítsa be az áramerősség tartományát.

Kezdje növelni az aszkorbinsav koncentrációját (amely először természetesen nulla) úgy, hogy kis mennyiségű ($30 \mu\text{l}$) elegyket ad hozzá a törzsoldatból. Minden adagolás után mérje meg a voltammogramot. Ismétlje meg az adagolást tízszer, így összesen 11 mérése lesz. Ezek lesznek a mérési adatok a kalibrációs görbéhez.

- (2) *Az aszkorbinsav oxidációs reakciójának követése voltammetriával:* A reakciót szobahőmérsékleten fogja tanulmányozni. Írja fel a labor hőmérsékletét a jegyzőkönyvébe. Helyezzen 100 cm^3 $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú NaCl-oldatot egy főzőpohárba. Adjon hozzá $200 \mu\text{l}$ $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú CuCl_2 -oldatot. Ez lesz a katalizátor.

Indítsa el az oxigén buborékoltatását. Ez két célt szolgál: először is a reakcióhoz

szükséges oxigént biztosítja, így a reakció elsőrendű lesz. Ezenkívül keveri is az oldatot.

Mérje meg az (aszorbinsavat nem tartalmazó) minta voltammogramját ugyanúgy, mint a kalibrációs mérések során.

Adjon $2,00 \text{ cm}^3$ aszorbinsav törzsoldatot a mintához. A hozzáadás pillanatában indítsa el a stoppert. Ekkor indul a reakció.

$t = 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35$ és 40 perc eltelte után mérje meg a reakcióelegy voltammogramját.

17.4. Kiértékelés

1. Készítse el egy kalibrációs görbét a kalibrációs mérései alapján. Számítsa ki az aszorbinsav koncentrációját a kalibrációs sorozat minden egyes oldatában. Határozza meg az anódos csúcsáramot (I_a) minden egyes voltammogramról: ez az aszorbinsavat tartalmazó minta és az aszorbinsavat nem tartalmazó minta áramerősségének a különbsége a csúcshoz tartozó potenciálértéknél. Összegezze adatait a 17.1 táblázathoz hasonló formában.

17.1. táblázat. Kísérleti adatok a voltammetriás kalibráláshoz

kísérlet sorszám	$V_{\text{hozzáadott oldat}} (\text{cm}^3)$	$c_{\text{aszorbinsav}} (\text{mol dm}^{-3})$	$I_a (\mu\text{A})$
1

Ábrázolja az anódos csúcsáramot az aszorbinsav-koncentráció függvényében. Vizsgálja meg az adatokat, és illesszen hozzájuk egy megfelelő görbét (egyenest vagy polinomot).

2. Olvassa el az anódos csúcsáramot az egyes reakcióidőknél mért voltammetriás görbéről (ez ismét az aszorbinsavat tartalmazó minta és az aszorbinsavat nem tartalmazó minta áramerősségének a különbsége a csúcshoz tartozó potenciálértéknél), és a kalibrációs görbe segítségével kiszámítsa ki a megfelelő aszorbinsav-koncentrációkat. Összegezze adatait a 17.2 táblázathoz hasonló formában.
3. Ábrázolja az aszorbinsav koncentrációját az idő függvényében. Figyelje meg, hogy milyen függvényalakot kap. Használjon nemlineáris legkisebb négyzetek módszerét az illesztéshez, és határozza meg a k sebességi állandó értékét.
4. Egy másik lehetőség, hogy ábrázolja az aszorbinsav-koncentráció logaritmusát az idő függvényében. Illesszen egy egyenest az adatokra, és határozza meg a k sebességállandó értékét a meredekségből.

17.2. táblázat. A kinetikai kísérlet adatai

reakcióidő (perc)	I_a (μA)	$c_{\text{aszkorbinsav}}$ (mol dm^{-3})
5
10
15
20
25
30
35
40

17.5. Kérdések haladóknak

1. Miért elegendő a koncentráció logaritmusát ($\ln[A]$) ábrázolni a koncentráció és a kezdeti koncentráció hányadosának a logaritmus helyett ($\ln([A]/[A]_0)$), ami a 17.5 egyenletben szerepel?
2. Miért részesítik előnyben manapság a nemlineáris legkisebb négyzetek illesztési módszerét a linearizációs módszerrel szemben?
3. Mi lehet az az elektródreakció a voltammetrikus mérés során, amely az aszkorbinsav koncentrációjával arányos jelet létrehozza?

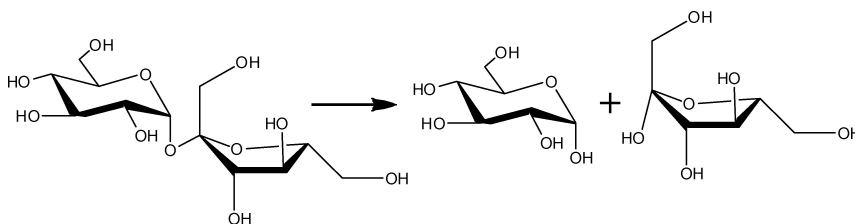
18. A szacharózinverzió kinetikai vizsgálata polarimetriával

18.1. Átismétlendő anyag

1. Elsőrendű és pszeudo-elsőrendű reakciók (előadás)
2. Reakciók felezési ideje (előadás)
3. Nóniusz skála használata ([hu.wikipedia.org/wiki/Nóniusz_\(skála\)](http://hu.wikipedia.org/wiki/Nóniusz_(skála)))

18.2. Elméleti háttér

A szacharóz (nádcukor) diszacharid, mely savas körülmények között D-glükóz (szőlőcukor) és D-fruktóz (gyümölcscukor) keletkezése közben hidrolizál a 18.1. ábrán látható egyenlet szerint:



18.1. ábra. A szacharóz savkatalizált hidrolízise

A folyamat előrehaladását az optikai forgatóképesség mérésével kényelmesen lehet követni. A rendszerben a kiindulási anyag és a termékek is optikailag aktívak: a szacharóz oldata (+) jobbra forgatja a lineárisan polarizált fény síkját, míg a hidrolízis termékeinek vizes oldata balra (-). Egy oldat forgatóképessége (α) az abszorbanciához hasonlító mennyiség: nemcsak az anyagi minőségtől és a hullámhossztól, hanem az oldat koncentrációjától és az úthossztól is függ. Így az anyagi minőségre jellemző állandót, amelyet fajlagos forgatóképességnek ($[\alpha]_\lambda$) neveznek, az úthosszal (l) és a koncentrációval (c) való osztás után lehet megkapni:

$$[\alpha]_\lambda = \frac{\alpha}{cl} \quad (18.1)$$

Keverékekben a teljes forgatóképességhez az egyes anyagok koncentrációjuk arányában lineárisan járulnak hozzá. Néhány szénhidrát fajlagos forgatóképességét tartalmazza a 18.1. táblázat.

A szacharózinverzió folyamatáról irodalmi adatok alapján egyértelmű, hogy a szacharózra nézve elsőrendű folyamat. Ez a tény és a forgatóképesség lineáris füg-

18.1. táblázat. Néhány mono- és diszacharid fajlagos forgatóképessége a Na D-vonalán (589 nm)

vegyület	$[\alpha]_D$ ($^{\circ} \text{ dm}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
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

gése a koncentrációktól azt eredményezi, hogy a folyamat során a forgatóképesség változását a következő exponenciális képlettel lehet leírni:

$$\alpha_t = (\alpha_0 - \alpha_{\infty})e^{-kt} + \alpha_{\infty} \quad (18.2)$$

Ebben a képletben t az idő, k a pszeudo-elsőrendű sebességi állandó, α_t pedig a t időpillanatban mért optikai forgatóképesség. A kiértékelés során régebben szokásos eljárás a linearizálás volt, amely során a végső oldat α_{∞} forgatóképességének ismeretében logaritmizálás után egyenesillesztéssel határozták meg a pszeudo-elsőrendű sebességi állandót. A személyi számítógépek elterjedése óta ez az eljárás elavultnak számít.

A modern kiértékelés a legkisebb négyzetek módszerén alapul, sok számítást igényel, de statisztikailag kifogástalan. Ehhez célszerű egy kicsit más alakban felírni az exponenciális függvényt:

$$g(t) = Xe^{-kt} + E \quad (18.3)$$

A kísérletek során összesen N pontban végzünk mérést, így meghatározzuk a t_1, t_2, \dots, t_N időpontokhoz tartozó g_1, g_2, \dots, g_N függvényértékeket. A legjobban illeszkedő exponenciális görbének azt tartjuk, amelynél ezen görbe és a mért pontok közötti különbségek négyzetének összege (S) a lehető legkisebb. S háromváltozós függvény, mert az exponenciális képletben három paraméter van:

$$S(X, E, k) = \sum_{i=1}^N (g_i - Xe^{-kt_i} - E)^2 \quad (18.4)$$

Vegyük észre, hogy a négyzetre emelés miatt minden egyes összeadott tag nemnegatív a fenti képletben, vagyis $S(X, E, k)$ sem lehet negatív. Ha értéke nulla, akkor az exponenciális függvény tökéletesen illeszkedik a mért adatokra: ilyesmi valós rend-

szerben soha nem fordul elő. Egy háromváltozós függvény minimuma ott lehet, ahol mindhárom változója szerint nulla a deriváltja:

$$\frac{\partial S(X, E, k)}{\partial X} = 0 \quad \frac{\partial S(X, E, k)}{\partial E} = 0 \quad \frac{\partial S(X, E, k)}{\partial k} = 0 \quad (18.5)$$

Ezekből az első kettő, az X és az E szerinti deriválást könnyű elvégezni, s így meghatározni ezen paraméterek legjobban illeszkedő értékét akkor, ha k már ismert. Habár a számolás hosszadalmas, a végeredmény viszonylag egyszerűen megadható:

$$X = \frac{N \sum_{i=1}^N g_i e^{-kt_i} - (\sum_{i=1}^N e^{-kt_i})(\sum_{i=1}^N g_i)}{N \sum_{i=1}^N e^{-2kt_i} - (\sum_{i=1}^N e^{-kt_i})^2} \quad (18.6)$$

$$E = \frac{(\sum_{i=1}^N e^{-2kt_i})(\sum_{i=1}^N g_i) - (\sum_{i=1}^N e^{-kt_i})(\sum_{i=1}^N g_i e^{-kt_i})}{N \sum_{i=1}^N e^{-2kt_i} - (\sum_{i=1}^N e^{-kt_i})^2}$$

Ha ezeket az értékeket behelyettesítjük a (18.4) egyenletbe, majd képezzük a k szerinti parciális deriváltat, akkor a kapott összefüggés már csak k -t tartalmazza ismeretlenként, vagyis elvileg egyenletként megoldható. Azonban ez elég nehéz feladat, ezért ilyen illesztéseket általában megfelelő számítógépes programcsomaggal végzünk, amelyek használata során még az előző néhány egyenletben leírtakat sem szükséges ismerni.

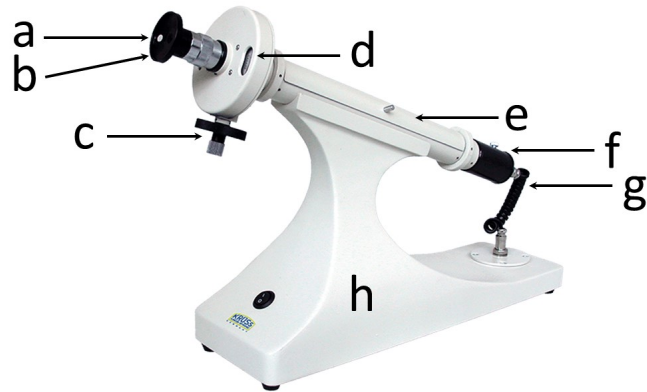
A gyakorlat során ilyen illesztést megfelelő táblázatkezelő programmal végzünk majd. Ennek logikája az lesz, hogy az adatok bevitele után a folyamat időskálája alapján durván megbecsüljük k értékét, majd a (18.6) egyenletekkel kiszámoljuk az X és E paraméterek optimális értékét. Ezek után a (18.4) egyenlet segítségével kiszámoljuk az $S(X, E, k)$ négyzetösszeget, s próbálgatással megkeressük k azon értékét, amelyre ennek értéke a legkisebb.

18.3. A gyakorlat leírása

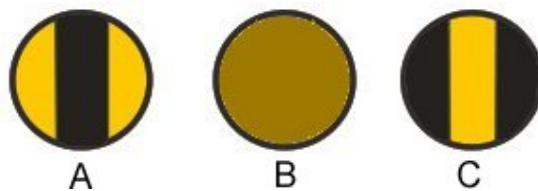
Kapcsolja be a polarimétert. A polariméter (18.2. ábra) egy olyan készülék, mellyel az oldatok optikai forgatóképessége mérhető. A fényforrásból származó fény-sugár keresztülmegy a megvilágított lencsén, szűrőn, valamint polarizátoron, így párhuzamos lesz és polarizálódik. A fény-sugár egy hármass mezőt képez egy $\pi/2$ hullámhosszúságú lemezen. A nulla pozíciót az analizátor helyzetének megemelésével tudjuk beállítani.

A küvetta, mely optikailag aktív folyadékkal van megtöltve, a polarizátorok között van elhelyezve, a mintatartóban (e). A fény-sugarat a hullámhosszlemezen lát-hatjuk. A polarizátor (f) forgatásával a fény-sugarat visszaállítjuk teljesen árnyékolt állapotba (18.3. ábra B képe) és az elforgatás szögét a skáláról (d) tudjuk leolvasni.

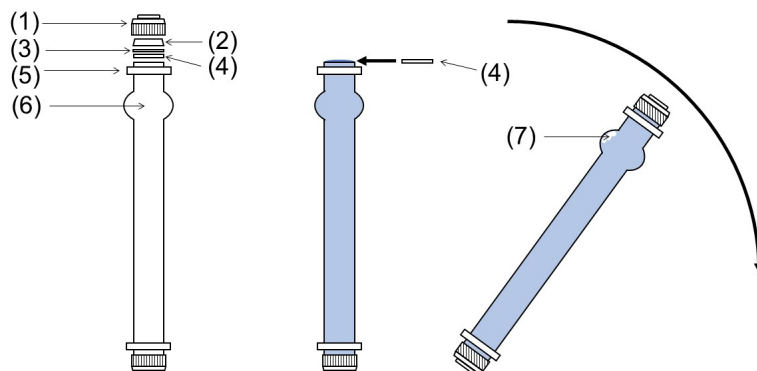
Készítsen 100,0 cm³ 30 m/m %-os szacharózoldatot.



18.2. ábra. A polariméter részei. a: leolvasó lencse; b: szemlencse; c: választó kerék; d: skála és nóniusz; e: mintatartó; f: polarizátor; g: fényforrás; h: polariméter test



18.3. ábra. A polariméterben látható képek. A: felső vagy alsó optikai nulla; B: optikai nulla mező (ezt szeretnénk megtalálni); C: alsó vagy felső optikai nulla



18.4. ábra. A polarimétercső részei, valamint helyes feltöltése. (1) polarimétercső teteje; (2) belső fedél; (3) tömítő gumi; (4) üveg ablak; (5) fém gyűrű; (6) gyűrű alakú kidudorodás; (7) buborékok

A cukoroldat kiindulási forgatóképességének (α_0) meghatározása céljából egy főzőpohárban keverjen össze $10,0 \text{ cm}^3$ cukoroldatot és $10,0 \text{ cm}^3$ desztillált vizet, és töltsen meg az így kapott oldattal a tiszta, száraz polarimétercsövet. A gyakorlaton használt polarimétercső hosszát írja fel. A polarimétercső helyes megtöltése az alábbi lépésekből áll (ugyanazeket a lépéseket hajtsa majd végre a későbbi méréseinél is):

1. Csavarja le a polarimétercső tetejét (1).
2. Távolítsa el a belső fedelet (2), az üveg ablakot (4) és a tömítő gumit (3).
3. Helyezze a csövet függőleges helyzetbe és töltsen tele a mérendő mintával. Tartsa a fém gyűrűnél (5) fogva, hogy elkerülje a polarimétercsőben lévő minta felmelegedését.
4. A csövet addig töltsen, míg a folyadék felszíne el nem éri az üvegcső tetejét (azaz a csövet színültig meg kell tölteni a mintával).
5. Csúsztassa az üveg ablakot (4) a cső teteje fölé, lenyomva a folyadékfelszínt. Lehetőleg ne maradjon levegő a polarimétercsőben.
6. Tegye helyére a gumitömítést (3) a belső fedélben (2), és csavarja az üvegablakra a külső fedelet (1).
7. Az esetleg a mintában maradt buborékokat (7) gyűjtse össze a cső gyűrű alakú kidudorodásában (6) a cső vízszintes helyzetbe hozásával.

18.2. táblázat. Az egyes minták összetétele a szacharóz inverzió kinetikai vizsgálatához

minta sorszáma	$V_{\text{cukoroldat}}$ (cm ³)	V_{HCl} (cm ³)	$V_{\text{víz}}$ (cm ³)
1	10,0	10,0	0
2	10,0	5,0	5,0
3	10,0	2,0	8,0

18.3. táblázat. Kinetikai görbék adatai. Minta sorszáma: ..., labor hőmérséklete = ...°C, $\alpha_0 = \dots^\circ$, $\alpha_\infty = \dots^\circ$

idő (s)	α_t (°)
...	...

A küvetta megfelelő feltöltése után helyezze azt a polariméter mintatartójába. Olvassa le az oldat forgatóképességét két tizedesjegy pontossággal (ehhez használnia kell a nóniuszkálát is, melynek a leolvasásáról részletes leírást talál itt: [hu.wikipedia.org/wiki/Nóniusz_\(skála\)](http://hu.wikipedia.org/wiki/Nóniusz_(skála))). A mérés után alaposan mossa ki a polarimétercsövet.

Pipettázza a 18.2. táblázatban szereplő mennyiségű cukoroldatot és desztillált vizet egy tiszta, száraz főzőpohárba, majd adja hozzá a megfelelő mennyiségű sósavoldatot. Egyszerre csak egy mintát készítsen el. A sósav hozzáadása után azonnal indítsa el a stopperórát. Alaposan keverje össze az elegyet, majd öntse a tiszta polarimétercsőbe, zárja le a dugókat, és helyezze a küvetta a polariméterbe. Olvassa le az oldat forgatóképességét két tizedesjegy pontossággal percenként, míg az oldat forgatóképessége át nem megy negatív értékekbe. Ha a forgatóképesség változása gyors, a leolvasást még sűrűbben (pl. félpercenként) végezze. A mérési adatokat gyűjtse össze a 18.3. táblázathoz hasonló formában.

Mivel a reakció teljes lejátszódásához órákat kellene várni, a t_∞ -hez tartozó α_∞ értéket úgy kapja meg, hogy Erlenmeyer-lombikban ismét összeállítja az eredeti cukor-sósav elegyeket, lazán bedugaszolja a lombikokat, majd vízfürdőn (a karamellizálódást elkerülendő legfeljebb 50 °C-on) melegíti 30-40 percig, ezzel meggyorsítva a reakció lejátszódását. Az eredeti hőmérsékletre történő lehűtés után mérje meg ezen oldatok forgatóképességét is. Ne feledje, hogy itt már negatív forgatóképességek várhatók (azaz ha pl. a készülékről leolvasott érték 176,26°, az valójában 176,26° – 180° = –3,74°). A gyakorlat gyorsabb végrehajtásának az érdekében ezeket a mintákat érdemes már a gyakorlat elején összeállítani és betenni a termosztátba 50 °C-ra, így a 30-40 perces melegítés, majd az ezt követő visszahűtés közben lesz ideje megmérni a kinetikai görbéket az ugyanilyen összetételű mintákkal.

Jegyezze fel a laboratórium hőmérsékletét (a kinetikai mérései is ezen a hőmér-

sékleten mentek).

18.4. Kiértékelés

1. Ábrázolja mindhárom kísérlet esetében a mért forgatóképességet az idő függvényében.
2. Határozza meg a pszeudo-elsőrendű sebességi állandót a külön eljárásban mért α_∞ értékek felhasználásával mindhárom kísérletben. Ekkor az $\alpha_t - \alpha_\infty$ különbség természetes logaritmusát kell ábrázolni az idő függvényében. Ilyen ábrán egy pszeudo-elsőrendű folyamatban mért pontok egy egyenesen találhatók, amelynek meredekségéből lehet meghatározni a k pszeudo-elsőrendű sebességi állandót.
3. Végezze el a k pszeudo-elsőrendű sebességi állandó meghatározását táblázatkezelő számítógépes programmal az Elméleti háttér című fejezet végén ismertetett legkisebb négyzetes módszer segítségével is, mindhárom kísérletnél.
4. Ábrázolja a három kísérletben mért pszeudo-elsőrendű sebességi állandót a hidrogénion-koncentráció függvényében. Az ábra alapján határozza meg a folyamat sebességi egyenletének hidrogénionra vonatkozó rendűségét.
5. A hidrogénionra (oxóniumionra) vonatkozó rendűség ismeretében adja meg a reakció tényleges (nem pszeudo-elsőrendű) sebességi állandóját a kísérletek hőmérsékletén.

18.5. Kérdések haladóknak

1. Melyik kiértékelési módszert tartja pontosabbnak? Miért?
2. Honnan lehet tudni az elvégzett kísérletekből, hogy a reakció cukorra nézve elsőrendű?
3. A minták összeállításánál miért csak a hidrogénion kezdeti koncentrációját változtattuk, és a cukorét nem?
4. Változik-e a folyamat során a hidrogénion koncentrációja?
5. Mennyire volt az ön által mért α_0 és α_∞ összhangban a 18.1. táblázatban található adatokkal? Mi lehet az eltérés oka?