

1 Terner rendszer vizsgálata

A háromkomponensű vagy terner rendszerek nem csak elméleti szempontból vetnek fel érdekes kérdéseket, de nagy gyakorlati jelentőségük is van, például a kohászatban, műanyagiparban. Gondoljunk az olvadékokra, ötvözetekre, melyekben egy vagy több szilárd fázis tarthat egyensúlyt egy vagy két közös anyagot tartalmazó folyadék-fázissal, vagy a polimerek oldására stb. A terner rendszerekben a komponensek egymásban való kölcsönös oldhatósága különböző. Minden ilyen rendszernél található olyan nyomás és/vagy hőmérséklet tartomány, melynél legalább két összetevő csak korlátozottan elegyedik. A harmadik komponens jelenléte - amennyiben ez részben vagy teljesen elegyedik a két másik komponenssel - megváltoztatja a két részben elegyedő komponens kölcsönös oldhatóságát.

A terner rendszerek állapotának leírásához a nyomáson és hőmérsékleten kívül az összetételre van szükség, amennyiben a rendszerben kémiai reakció nem játszódik le. Minthogy két komponens móltörtjének ismeretében a harmadik komponens móltörtje kiszámítható, ezért a szabadsági fokok száma egy ilyen rendszerben 4. Adott hőmérsékleten és nyomáson tehát a rendszer állapotát a 2 összetétel adat egyértelműen meghatározza. Ahhoz, hogy egy terner rendszer fázisdiagramját síkban ábrázolhassuk, két paramétert - célszerűen a nyomást és hőmérsékletet - állandónak kell vennünk. Ez esetben a három komponens által meghatározott összetételt egyenlő oldalú háromszögben tüntethetjük fel. A háromszög csúcsai jelentik a tiszta komponensekből álló egykomponensű rendszereket. A könnyebb átláthatóságért célszerű a háromszögre egy körüjárás irányát meghatározni, amely a mi esetünkben az óramutató járásával ellentétes lesz. A háromszög oldalain az egyes komponensek móltörtjét - vagy tömegszázalékszokás feltüntetni (1. ábra).

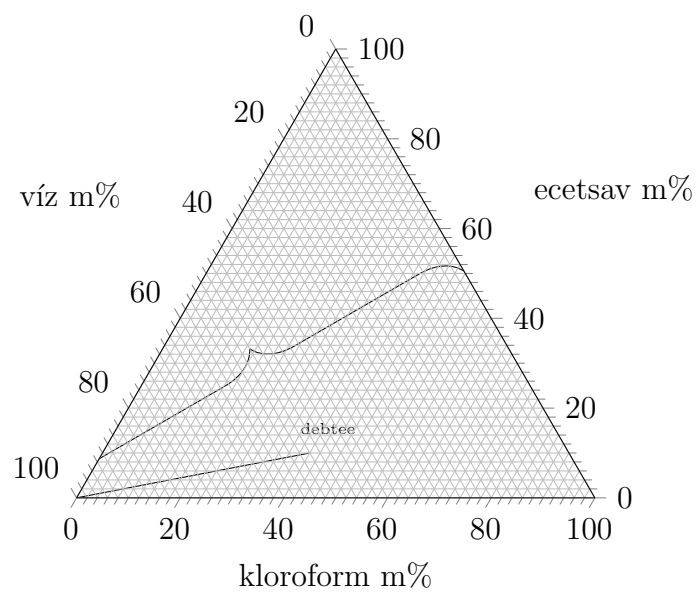
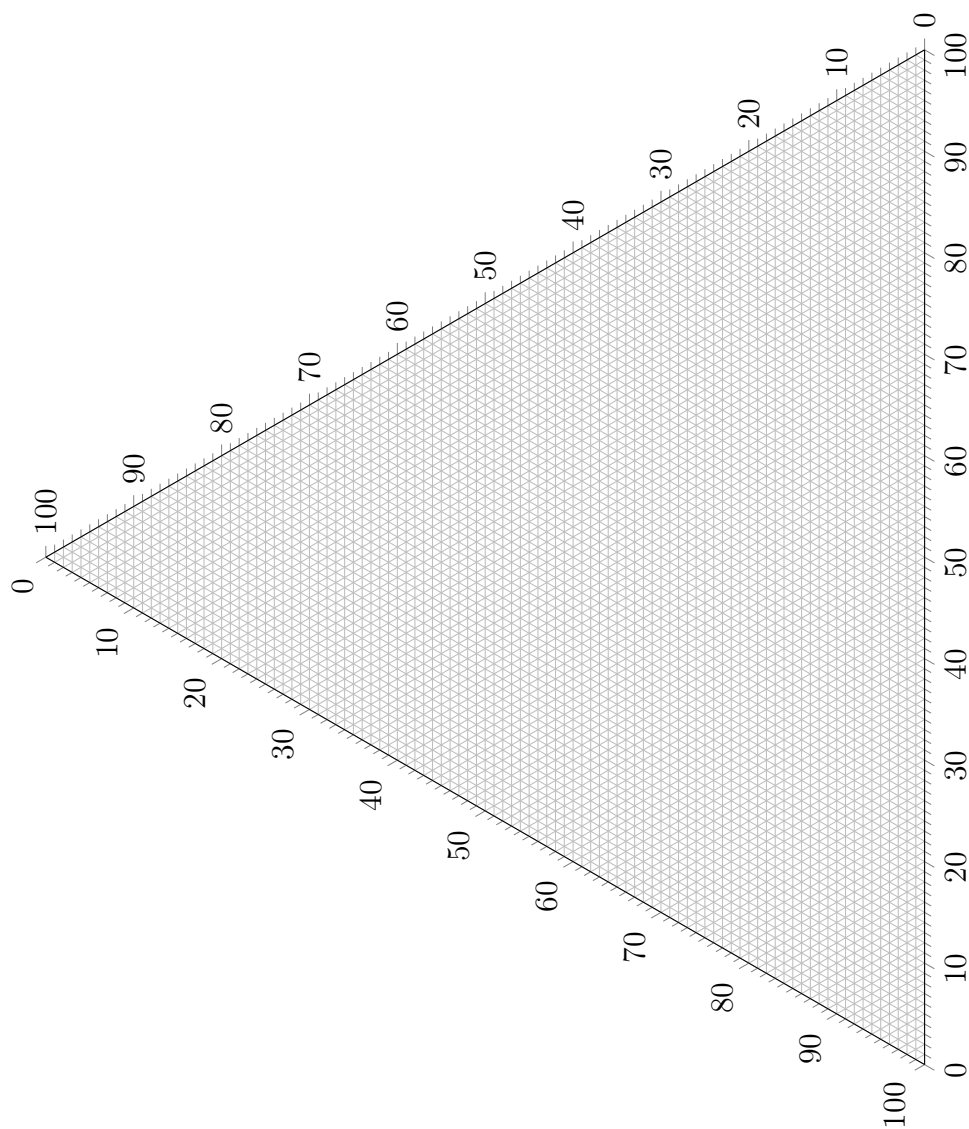


Figure 1: Ternary phase diagram.



2 Gyógyszerbomlás sebességének hőmérsékletfüggése

2.1 Bevezetés

A gyakorlat során az Aspirin hidrolízisének kinetikailag elsőrendű reakciójának hőmérsékletfüggését vizsgáljuk. A sebességi állandója a következőképpen adható meg:

$$k = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{z}{z-x}\right) \quad (1)$$

ahol t az idő, z a reagens (jelen esetben a Aspirin) kezdeti koncentrációja, x pedig az elbomlott reagens koncentrációja.

A reakció sebessége vagy a sebességi állandó értéke függ a hőmérséklettől. A hőmérsékletfüggést az Arrhenius egyenlet írja le:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (2)$$

melynek integrált alakja:

$$k = Ae^{-E/(RT)} \quad (3)$$

illetve

$$\lg k = \lg A - \frac{E}{2.303RT} \quad (4)$$

Az egyenletben A a preexponenciális tényező, E az aktiválási energia, és R a gázállandó ($R = 8.314 \text{ J/Kmol}$). Az aktiválási energia meghatározható grafikus úton, ha az $\lg k - 1/T$ függvény meredekségét megmérjük és azt szorozzuk 2.303×8.314 -el, amikor az E -t J/molban kapjuk meg. Ha két hőmérsékleten megmérjük a reakciósebességi állandót (k_1 -t és k_2 -t T_1 és T_2 hőmérsékleten) az aktiválási energia a következő képlettel számítható ki:

$$E = 2.303 \times 8.314 \lg \frac{k_1}{k_2} \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \quad (5)$$

2.2 A gyakorlat kivitelezése

Az Aspirin (acetilszalicilsav) hidrolízise kinetikailag elsőrendű folyamat és az alábbiak szerint játszódik le: ábra: acetilszalicilsav és szalicilsav A reakció szobahőmérsékleten igen lassú, ezért a méréseket magasabb hőmérsékleten végezzük. A reakció

sebességi állandójának meghatározásához ismerni kell a reaktáns vagy a termék koncentrációjának változását a reakcióidővel. Jelen reakcióban a képződő szalicilsav Fe^{3+} ionokkal alkotott stabil ibolyaszínű komplexét határozzuk meg spektrofotometriás módszerrel. A lúgos közegben lejátszódó reakcióelegyből meghatározott reakcióidőnél ismert mennyiségű mintákat veszünk, a reakciót befagyasztjuk a hőmérséklet és a $[\text{OH}^-]$ hirtelen lecsökkentésével. Az előírt hígításokat követően a szalicilsav Fe(III) -komplexének koncentrációját spektrofotometriás úton meghatározzuk. A $t = \infty$ reakcióidőhöz tartozó termékkoncentrációkat, amelyek megfelelnek az Aspirin kezdeti koncentrációjának, igen nagy reakcióidőnél vett mintából lehet meghatározni. A méréseket két hőmérsékleten kell végrehajtani, ezeket a gyakorlatvezető határozza meg a gyakorlat kezdetén. (A reakció Arrhenius paramétereinek meghatározása érdekében ajánlott hőmérséklet 313 és 353 K (40 és 80 °C).)

2 db Aspirint külön-külön dörzsmozsárban elporítunk, és külön-külön főzőpohárban kevés desztillált vízben oldunk, majd 25 cm³-es mérőlombikokba szűrjük és jelig töltjük (I. és II. törzsoldat). A törzsoldatokon kívül még az alábbi oldatokat kell elkészíteni: 50-50 cm³ térfogatú 0.25 M HCl, 0.25 M NaOH, és 0.1 M HCl-ben oldott 0.1 M FeCl_3 .

Reakció alacsonyabb hőmérsékleten, pl. 313-323 K-en (a gyakorlatvezető határozza meg)

a) Az Aspirin kezdeti koncentrációjának (z) meghatározása: Az I. sz. törzsoldatból 2 cm³ mintát csiszolatos dugós Erlenmeyer lombikba pipetázunk, hozzáadunk 3 cm³ 0.25 M NaOH oldatot és a lombikot belehelyezzük a pontosan ismert hőmérsékletű termosztátba. A 60. percben a reakciót befagyasztjuk (a lombikot jeges vízbe és kevés desztillált vízzel mossuk, atot és desztillált vízzel 100 cm³-re hígítjuk).

b) A t időpillanatig elbomlott Aspirin (x) koncentrációjának meghatározása: Az I. törzsoldat maradékát a mérőlombikból csiszolatos dugós Erlenmeyer lombikba töltjük át (nem mossuk!), termosztátba helyezzük ($t=0$ perc), és a lombik kivétele nélkül a bomlás 15, 20, 25, 30 és 35. percében 2 cm³-es mintákat veszünk, amelyet az előkészített 25 cm³-s mérőlombikokba töltünk. A mintákhoz hozzáadunk 0.5 cm³ 0.25 M HCl-at, 0.5 cm³ 0.1 M FeCl_3 -at és 25 cm³ össztérfogatra hígítjuk őket desztillált vízzel.

Reakció magasabb hőmérsékleten, pl. 333-343 K-en (a gyakorlatvezető határozza meg)

a) Az Aspirin kezdeti koncentrációjának meghatározása: A II. sz. törzsoldatból 2 cm³-t csiszolatos dugós Erlenmeyer lombikba pipetázunk, hozzáadunk 0.6 cm³ 0.25 M NaOH-t és 15 cm³ desztillált vizet, majd a lombikot belehelyezzük az ismert

hőmérsékletű termosztátba. A 60. percben a reakciót befagyasztjuk, mintához lombik tartalmát 100 cm³-es mérőlombikba töltjük és kevés desztillált vízzel átmoszuk, s a mintához hozzáadunk 1 cm³ 0.25 M HCl-t, 2 cm³ 0.1 M FeCl₃-at, majd desztillált vízzel 25 cm³-re hígítjuk.

b) A t időpontig elbomlott Aspirin koncentrációjának meghatározása: A II. törzsoldat maradékát a mérőlombikból csiszolatos dugós Erlenmeyer lombikba töltjük át nem mossuk!), termosztátba helyezzük (t = 0 perc) és a lombik kivétele nélkül a bomlás 10, 15, 20, 25 és 30. percében 2 cm mintákat veszünk. A 10, 15 és 20. percben vett mintákhoz hozzáadunk 0.5 cm³ 0.25 M HCl-t és 0.5 cm³ 0.1 mólos FeCl₃-at és 25 cm³-re hígítjuk desztillált vízzel. Figyelem! A kísérleteket célszerű úgy végezni, hogy a megadott térfogatú mérőlombikba előre bepipettázzuk a megfelelő mennyiségű sósavat és a FeCl₃ oldatot, a lombikot 2/3-ad részéig feltöltjük desztillált vízzel, s jeges vízbe állítjuk. Az összes minta fogadására szükséges mérőlombikot készítsük így elő és tegyük őket jeges vízbe.

Fényabszorpció mérése

Mind a kezdeti, mind a t időpillanatban lévő koncentráció meghatározása spektrofotometriásan történik. A spektrofotométer kezelési leírása a készülék mellett megtalálható.

3. Beadandó eredmények

1. táblázat: A mérési és számított adatok táblázatosan 2. táblázat: A sebességi állandó hőmérsékletfüggése 3. A sebességi állandó hőmérsékletfüggéséből határozzuk meg a sebességi állandó értékét 20 °C-on (293 K) grafikusan, ábrázolva a $\lg k$ - az $1/T$ függvényében. 4. Az Arrhenius egyenlet integrált alakjába történő behelyettesítéssel számítsuk ki az E aktiválási energiát és a preexponenciális tényezőt: E [kJ mol⁻¹] $\lg A$ [s⁻¹]

*standard deviációs számítása $s = \dots$