

# Fizikai Kémia gyakorlatok

Kovács Barna

Kunsági-Máté Sándor

Kiss András

---

## Tartalomjegyzék

8. Gyógyszerbomlás sebességének hőmérsékletfüggése	3
8. Gyengesav disszociációs állandójának meghatározása vezetés méré- sével	7

---

## 8. Gyógyszerbomlás sebességének hőmérsékletfüggése

### 8.1. Bevezetés

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

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{z}{z-x} \quad (8.1)$$

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:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (8.2)$$

melynek integrált alakja:

$$k = Ae^{-E/(RT)} \quad (8.3)$$

illetve

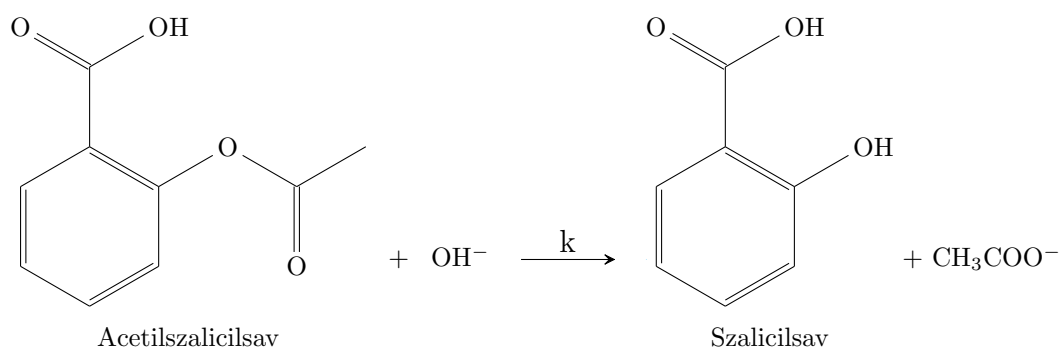
$$\lg k = \lg A - \frac{E}{2.303RT} \quad (8.4)$$

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

$$E = 2.303 \times 8.314 \lg \frac{k_1}{k_2} \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \quad (8.5)$$

### 8.2. A gyakorlat kivitelezése

Az *Aspirin* hidrolízise kinetikailag elsőrendű folyamat és az alábbiak szerint játszódik le:



8.1. ábra. Az acetilszalicilsav lúgos hidrolízise.

A reakció szobahőmérsékleten igen lassú, ezért a méréseket magasabb hőmérsékleten végezzük. A reakció sebességi együtthatójának meghatározásához ismerni kell a reaktáns vagy a termék koncentrációjának változását a reakcióidővel. Jelen reakcióban a képződő szalicilsav  $\text{Fe}^{3+}$  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 csökkentésével. Az előírt hígításokat követően a szalicilsav  $\text{Fe(III)}$ -komplexének koncentrációját spektrofotometriás úton meghatározzuk. Hígításra lehet szükség, ha az abszorbancia 2 feletti, ekkor ugyanis a legtöbb műszer által mért érték nincs egyszerű egyenes arányosságban a koncentrációval, ami megbízhatatlan értéket eredményez. Célszerű ilyenkor  $5 - 10\times$  hígítást végezni, és újramérni az abszorbanciát, majd megszorozni a hígítással a koncentrációra kapott értéket. 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.

1 db *Aspirin* tablettát dörzsmozsárban elporítunk, és főzőpohárban kevés desztillált vízben oldunk, majd 100 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikokba szűrjük és jelig töltjük (törzsoldat). Az így kapott oldat telített lesz<sup>1</sup>.

A reakció indítása és nyomon követése:

- (a) Az Aspirin kezdeti koncentrációjának ( $z$ ) meghatározása. A törzsoldatból 2-2 cm<sup>3</sup> mintát csiszolatos dugós Erlenmeyer lombikokba (alacsony és magas hőmérséklet) pipettázunk, hozzáadunk 3-3 cm<sup>3</sup> 0.25 M NaOH oldatot és a lombi-

<sup>1</sup>Az *Aszpirin* oldhatósága vízben ~ 2 - 4 g / L, hőmérséklettől függően. Egy tablettátartalmat 500 mg.

kokat belehelyezzük a választott hőmérsékletű termosztátokba. A 60. percben a reakciót mindkét lombikban befagyasztjuk (a lombikokat jeges vízbe állítjuk, 2-2 cm<sup>3</sup> 0.25 M sósavoldatot és 3-3 cm<sup>3</sup> FeCl<sub>3</sub> oldatot pipettázunk beléjük, majd desztillált vízzel 100 cm<sup>3</sup>-re hígítjuk őket.)

- (b) A  $t$  időpillanatig elbomlott *Aspirin* ( $x$ ) koncentrációjának meghatározása. A törzsoldat maradékát a mérőlombikból két csiszolatos dugós Erlenmeyer lombikba töltjük át, kb. fele-fele térfogatban (nem mossuk!), termosztátba helyezzük őket, hozzápipettázunk 5 cm<sup>3</sup> pufferoldatot, és elindítjuk a stoppert ( $t = 0$ ). A lombik kivétele nélkül a bomlás 15, 20, 25, 30 és 35. percében 2 cm<sup>3</sup>-es mintákat veszünk mindkét lombikból, amelyet az előkészített 25 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikokba töltünk. A lombikokat úgy készítjük elő, hogy belemérünk 0.5 cm<sup>3</sup> 0.25 M sósavoldatot, 0.5 cm<sup>3</sup> 0.1 M FeCl<sub>3</sub>-at. Így a minta vételekor a lúgos hidrolízis leáll. Ne felejtjük el előzetesen feliratozni a lombikokat! A minta hozzáadását követően 25 cm<sup>3</sup> össztérfogatra hígítjuk őket desztillált vízzel. Érdekes egymáshoz képest 1 – 2 perc eltolással indítani a két hőmérsékleten vizsgált bomlási reakciót, hogy ne kelljen egyszerre mintát venni a két lombikból.

**Fényabszorpció mérése és koncentráció számolása.** Mind a kezdeti, mind a  $t$  időpillanatban lévő koncentráció meghatározása spektrofotometriásan történik. A spektrofotométer kezelési leírása a készülék mellett megtalálható. A 2-es abszorban-  
ciaérték felett a mintát hígítani, és a számítások során a kapott eredményt korrigálni kell. (Pl. ha hígítás után a számolt koncentráció 0.1 M, és a hígítás  $2\times$  volt, akkor az eredeti koncentráció 0.2 M.) A minta *Aspirin*-koncentrációját úgy számítjuk ki, hogy a kapott abszorban-  
ciaértéket megszorozzuk  $b = 8.3 \text{ (mol/dm}^3\text{)}/AU$  arányossági tényezővel. Ez annak a hipotetikus *Aspirin*-oldatnak a koncentrációja, melynek abszorban-  
ciája egységnyi, ha  $d = 1 \text{ cm}$ , ahol  $d$  a rétegvastagság.

### 8.3. Beadandó eredmények

1. A mérési és számított adatok táblázatosan (8.1. táblázat).
2. A sebességi állandók számítása (8.2. táblázat)<sup>2</sup>.
3. A sebességi állandó hőmérsékletfüggéséből határozzuk meg a sebességi állandó értékét 20 °C-on (293 K) grafikusán, ábrázolva a  $\lg k$ -t az  $1/T$  függvényében.

<sup>2</sup>Standard deviáció,  $s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$

4. Az Arrhenius egyenlet integrált alakjába történő behelyettesítéssel számítsuk ki az  $E$  aktiválási energiát és a preexponciális tényezőt:

(a)  $E$  [kJ mol<sup>-1</sup>]

(b)  $\lg A$  [s<sup>-1</sup>]

(c)  $A$  [s<sup>-1</sup>]

8.1. táblázat. A mérési és számított adatok táblázatosan.

$T = \dots$  K,  $z = \dots$  mg/100 cm<sup>3</sup>

Reakcióidő, s	Hígítás	A	x, mg / 100 cm <sup>3</sup>	(z-x), mg / 100 cm <sup>3</sup>	$k$ , s <sup>-1</sup>
...	...	...	...	...	...

8.2. táblázat. A sebességi állandó hőmérsékletfüggése.

Hőmérséklet, K	1/T	$\bar{k}$ (átlag), s <sup>-1</sup>	$\lg k$	standard deviáció
...	...	...	...	...

## 8. Gyengesav disszociációs állandójának meghatározása vezetés mérésével

### 8.1. Bevezetés

Az elektromos ellenállás anyagi tulajdonság. Ohm törvénye értelmében egy anyagon átfolyó elektromos áram erőssége ( $I$ ) és az áramot létrehozó feszültség ( $U$ ) között egyenes arányosság van:

$$U = I \cdot R \quad (8.1)$$

ahol az  $R$  arányossági tényezőt az illető anyag ellenállásának nevezzük, mértékegysége az ohm ( $\Omega$ ). Fajlagos ellenálláson az 1 m hosszú, 1 m<sup>2</sup> (a gyakorlatban 1 mm<sup>2</sup>) keresztmetszetű vezetón az 1 amper intenzitású áram létrehozásához szükséges feszültség és az áram hányadosát értjük.

Az elektrokémiában több szempontból előnyös, ha a fenti mértékegységek reciprokait használjuk: az ellenállás reciprokát vezetésnek (mértékegysége a Siemens,  $S = 1/\Omega$ ), a fajlagos ellenállás reciprokát fajlagos vezetésnek nevezzük.

Elektrolitok oldatainak fajlagos vezetésén ( $\kappa$ ) az 1 cm távolságban, párhuzamos, 1-1 cm<sup>2</sup> felületű elsőrendű (inert fém, pl. arany vagy gyakrabban platina) vezetóből készült elektródok között elhelyezkedő folyadékkocka vezetését értjük, mértékegysége  $S \cdot \text{cm}^{-1}$ . A fajlagos vezetés függ az elektrolit anyagi minőségétől, koncentrációjától, valamint a hőmérséklettől. Moláris fajlagos vezetésen ( $\Lambda_m$ ) azt értjük, mikor 1 cm-re elhelyezkedő elektródok közé 1 mol elektrolitot helyezünk el és a vezetést a fal mentén arra merőlegesen mérjük. Ez alapján

$$\Lambda_m = \frac{\kappa 1000}{c} = \kappa V \quad (8.2)$$

ahol  $c$  az oldat koncentrációja (mol·dm<sup>-3</sup>) és  $V$  a hígítás. A vezetés szoros kapcsolatban van az ionok mozgékonyásával: ha ugyanis a mérő elektródra feszültséget kapcsolunk, az elektrolitban ionvándorlás indul meg. A vándorlás sebessége függ az elektromos térerő nagyságától, ezért a vándorlási sebességet 1 V/cm térerőre vonatkoztatjuk. Az 1 V/cm térerő hatására másodpercenként megtett utat az ion relatív mozgékonyágának ( $u$ ) nevezzük. Mivel egy biner elektrolitban mind az anionok, mind a kationok hozzájárulnak a vezetéshez, a fajlagos vezetés koncentrációtól való megváltozását

$$\kappa = cF(z_a\nu_a u_k + z_k\nu_k u_k)/1000 \quad (8.3)$$

formában írhatjuk fel erős elektrolitok híg oldataira, ahol  $z_a, z_k$ : ionok töltésszáma;  $\nu_a, \nu_k$ : sztöchiometriai konstansok;  $F$ : Faraday állandó.

Gyengeelektrolitok vezetése

$$\lambda_c = \alpha \lambda_0 \quad (8.4)$$

formában adható meg, ahol  $\alpha$  a disszociáció foka,  $\lambda_0$  a végtelen hígítású oldat vezetése. Ha a gyengeelektrolit koncentrációja kicsi, az ionmozgékonyságok csak a hőmérséklettől függenek, a koncentrációtól nem. Egy AH gyengesav disszociációs állandója ( $K_d$ ) kiszámítható a koncentráció és a disszociáció fokának ismeretében

$$K_d = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (8.5)$$

Érdemes megjegyezni azonban, hogy a disszociációs állandó adott hőmérsékleten függ - a Debye-Hückel elmélet alapján - a közeg permittivitásától is. Ha a 8.5 egyenlet  $\alpha$ -ra rendezett alakját behelyettesítjük ez utóbbi egyenletbe, a gyengeelektrolitok disszociációjára Ostwald által megállapított összefüggéshez jutunk:

$$K_d = \frac{\lambda_c^2 c}{\lambda_0^2 - \lambda_0 \lambda_c} \quad (8.6)$$

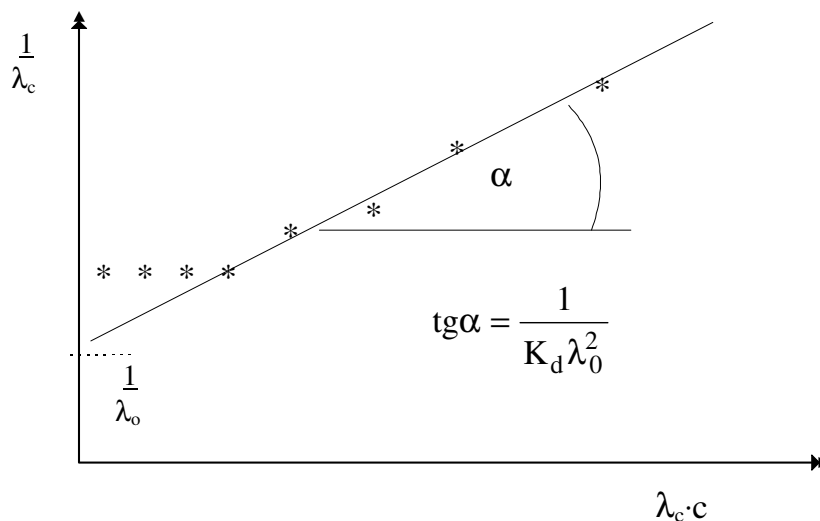
A disszociációs állandó értékét tehát vezetésméréssel meghatározhatjuk.  $\lambda_c$  közvetlenül mérhető, míg  $\lambda_0$  értékét az alábbiak szerint határozhatjuk meg: A 8.6 egyenlet átrendezésével

$$\frac{1}{\lambda_c} = \lambda_c c \frac{1}{K_d \lambda_0^2} + \frac{1}{\lambda_0} \quad (8.7)$$

kifejezést kapjuk. Ha ábrázoljuk  $1/\lambda_c$ -t  $\lambda_c c$ , azaz  $\kappa$  függvényében, egyenest kapunk, melynek tengelymetszete  $1/\lambda_0$ .  $\lambda_c$  és  $\lambda_0$  ismeretében pedig  $K_d$  értéke már kiszámítható. A mérések kivitelezésekor a következőket kell figyelembe vennünk:

- (a) Az oldat mért vezetéséhez az oldott anyag mellett az oldószer is hozzájárul. Híg oldatok esetén ezért külön méréssel meghatározzuk az oldószer vezetését ( $G_{\text{oldószer}}$ ) és ezt az értéket levonjuk az oldat esetében mért vezetés értékéből.
- (b) Az újabban használatos elektródok geometriája és elrendezésük eltérnek a fajlagos vezetés definíció szerinti meghatározásánál leírtaktól, ezért a mérőelektrodot





8.1. ábra. Végtelen hígítású oldat vezetésének ( $\lambda_0$ ) meghatározása.

kalibrálni kell. Az eltérés a mérést nem befolyásolja, mivel az eltérés az úgynevezett cellaállandó - mint kalibrációs paraméter - segítségével figyelembe vehető. A cellaállandó (jele  $C$ , egysége  $\text{m}^{-1}$  vagy  $\text{cm}^{-1}$ ) megmutatja egy ismert fajlagos vezetőségű oldat ( $\kappa_{ref}$ ) és az adott mérőcellával ezen oldaton mért vezetés ( $G_{mért}$ ) közötti kapcsolatot:

$$C = \kappa_{ref}/G_{mért} \quad (8.8)$$

Ezek alapján az oldat hozzájárulását a vezetéshez a következőképpen kapjuk meg:  $\kappa_{kor} = (G_{oldat} - G_{oldoszer})C$ , ahol  $\kappa_{kor}$  az oldatnak a cellaállandóval és az oldószer fajlagos vezetőségével korrigált értéke,  $C$  a cellaállandó (nem tévesztendő össze a koncentrációval, melyet  $c$ -vel jelölünk). Ezek alapján a gyengesav oldat moláris vezetése:

$$\lambda = \kappa_{kor} V \quad (8.9)$$

ahol  $V$  a hígítás.

## 8.2. A gyakorlat leírása

A konduktométer harangelektrodját többször (4 - 5) öblítsük át desztillált vízzel majd kis részlet  $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ -nél kisebb fajlagos vezetőségű vízzel, melyet külön edényben a technikustól kell kérni. A gyakorlatvezető által kijelölt alkohollal (metanol, etanol

vagy propanol) készítsünk 20 v/v%-os oldatot. A kijelölt 1 mol·dm<sup>-3</sup> koncentrációjú gyengésav törzsoldatából pipettázzunk két száraz 100 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikba 2.00 cm<sup>3</sup>-t, majd töltsük jelre az első lombikot vezetőképességi vízzel, a másikat a 20%-os alkohol oldattal. A mérést mérőhengerben végezzük.

Töltsük először a vizes hígítású oldatot a mérőedénybe, és mérjük meg a vezetését. Ezután 25 cm<sup>3</sup>-t pipettázzunk ki az oldatból és 50 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikban hígítsuk kétszeresére. Az elektród gondos leöblítése után mérjük ezen oldat vezetését is. Az oldat vezetését leghelyesebb úgy meghatározni, hogy az elektród bemerítésétől 5 percen át 30-60 másodpercenként észleljük és feljegyezzük a cellában jelentkező vezetés értékeket. A kétszeres hígítást még 3-4-szer megismételjük, minden alkalommal mérve a vezetését.

Ismételjük meg a méréseket az alkoholt tartalmazó oldatokkal is úgy, hogy a hígítások során bidesztillált víz helyett a mérőlombikot az alkoholos oldattal töltjük mindig jelre.

A mérőcellában egy-egy oldatot legalább 25 percig kell termosztálni. A rendelkezésre álló idő rövideje miatt a legcélszerűbb, ha a sorozat következő, már meghígított tagját főzőpohárban előre a termosztátba helyezzük, így csökkentve a két mérés közti várakozási időt.

Végül mérjük meg mind a hígításokhoz használt vezetőképességi víz, mind az alkohol oldat vezetését, melyekkel mérési eredményeinket korrigálnunk kell. Ezután határozzuk meg 0.1 és 0.01 M KCl oldatok felhasználásával a cellaállandó értékét úgy, hogy cellakonstansként a két mérésből számolt értékek átlagát fogadjuk el.

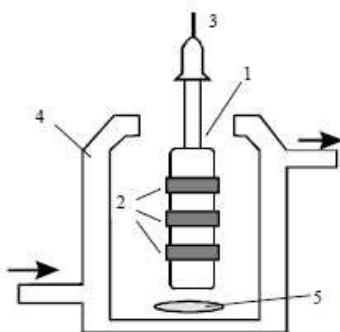
### 8.3. A mérési eredmények kiértékelése

1. Számítsuk ki a cellaállandó értékét. A mérési eredményeket a vizes és az alkoholos sorozatnál is foglaljuk táblázatba:

c (mol · dm <sup>-3</sup> )	G <sub>mért</sub>	κ <sub>korrt</sub> (S · cm <sup>-1</sup> )	λ <sub>c</sub>	1/λ <sub>c</sub>	λ <sub>c</sub> c	α	K <sub>d</sub>
...	...	...	...	...	...	...	...

2. Határozzuk meg grafikusan λ<sub>0</sub> értékét, λ<sub>c</sub> és λ<sub>0</sub> ismeretében pedig minden koncentrációra számítsuk ki α és K<sub>d</sub> értékeit.

A 8.2. ábra egy vezetőképesség mérésére szolgáló cella felépítését mutatja. A mérendő oldatba egy geometriailag jól definiált, indifferens elektródpárt merítünk és az ezen létrejövő feszültségesést mérjük. A konduktometria gyakorlatban az elektrolízis,



8.2. ábra. Vezetőképesség mérésére szolgáló cella felépítése. 1 - harangelektród, 2 - Pt korommal bevont gyűrűk, 3 - elektromos elvezetés, 4 - kettős falú temperálható edény, 5 - mágneses keverő.

ill. az elektromos polarizáció csökkentése, ill. kiküszöbölése érdekében váltóárammal végezzük a mérést.