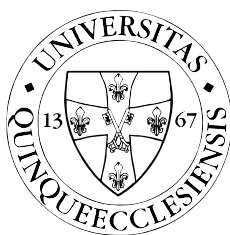


Fizikai Kémia Laboratóriumi Gyakorlatok

Kovács Barna
Kunsági-Máté Sándor
Kiss András
Géza Nagy
Katalin Ósz
Gábor Lente



Általános és Fizikai Kémia Tanszék
Pécsi Tudományegyetem

2019. január 14.

Tartalomjegyzék

1. Gyógyszerbomlás sebességének hőmérsékletfüggése	3
2. Szelektivitási együttható meghatározása	7
3. Gyengesav disszociációs állandójának meghatározása vezetés mérésével	12
4. Partition equilibrium of I_2 between two phases	16

1. Gyógyszerbomlás sebességének hőmérsékletfüggése

1.1. Bevezetés

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

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{z}{z-x} \quad (1.1)$$

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:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (1.2)$$

melynek integrált alakja:

$$k = Ae^{-E/(RT)} \quad (1.3)$$

illetve

$$\lg k = \lg A - \frac{E}{2.303RT} \quad (1.4)$$

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/mol -ban kapjuk meg. Ha két hőmérsékleten megmérjük a reakciósebességi együtthatót (k_1 -t és k_2 -t T_1 és T_2 hőmérsékleten) az aktiválási energia a következő képlettel számítható ki:

$$E = 2.303 \times 8.314 \lg \frac{k_1}{k_2} \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \quad (1.5)$$

1.2. A gyakorlat kivitelezése

Az *Aspirin* hidrolízise kinetikailag elsőrendű folyamat és az alábbiak szerint játszódik le (1.1. ábra).

A reakció szobahőmérsékleten igen lassú, ezért a méréseket magasabb hőmérsékleten végezzük. A reakció sebességi együtthatójának meghatározásához ismerni



Szalicilsav

1 db *Aspirin* tablettát dörzsmozsárban elporítunk, és főzőpohárban kevés desztillált vízben oldunk, majd 100 cm³-es mérőlombikokba szűrjük és jelig töltjük (törzsoldat). Az így kapott oldat telített lesz¹.

(a) Az Aspirin kezdeti koncentrációjának (z) meghatározása. A törzsoldatból 2-2 cm³ mintát csiszolatos dugós Erlenmeyer lombikokba (alacsony és magas hőmérséklet) pipettázunk, hozzáadunk 3-3 cm³ 0.25 M NaOH oldatot és a lombikokat behelyezzük a választott hőmérsékletű termosztátokba. A 60. percben a reakciót mindkét lombikban befagyasztjuk (a lombikokat jeges vízbe állítjuk, 2-2 cm³ 0.25 M sósavoldatot és 3-3 cm³ FeCl₃ oldatot pipettázunk beléjük, majd

4

desztillált vízzel 100 cm³-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 cm³ pufferoldatot, és elindítjuk a stoppert ($t = 0$). A lombik kivétele nélkül a bomlás 15, 20, 25, 30 és 35. percében 2 cm³-es mintákat veszünk mindkét lombikból, amelyet az előkészített 25 cm³-es mérőlombikokba töltünk. A lombikokat úgy készítjük elő, hogy belemérünk 0.5 cm³ 0.25 M sósavoldatot, 0.5 cm³ 0.1 M FeCl₃-at. Így a minta vételekor a lúgos hidrolízis leáll. Ne felejtjük el előzetesen feliratozni a lombikokat! A minta hozzáadását követően 25 cm³ 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 abszorbananciaérték 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 abszorbanciaértéket megszorozzuk $b = 8.3 \text{ (mol/dm}^3\text{)}/AU$ arányossági tényezővel. Ez annak a hipotetikus *Aspirin*-oldatnak a koncentrációja, melynek abszorbanciája egységnyi, ha $d = 1 \text{ cm}$, ahol d a rétegvastagság.

1.3. Beadandó eredmények

1. A mérési és számított adatok táblázatosan (1.1. táblázat).
2. A sebességi állandók számítása (1.2. táblázat)².
3. A sebességi állandó hőmérsékletfüggéséből határozzuk meg a sebességi állandó értékét 20 °C-on (293 K) grafikusan, ábrázolva a $\lg k$ -t az $1/T$ függvényében.
4. Az Arrhenius egyenlet integrált alakjába történő behelyettesítéssel számítsuk ki az E aktiválási energiát és a preexponenciális tényezőt:

(a) $E \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$

(b) $\lg A \text{ [s}^{-1}\text{]}$

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

(c) $A \text{ [s}^{-1}\text{]}$

1.1. táblázat. A mérési és számított adatok táblázatosan.

$T = \dots \text{ K}, z = \dots \text{ mg/100 cm}^3$

Reakcióidő, s	Hígítás	A	x, mg / 100 cm ³	(z-x), mg / 100 cm ³	k, s^{-1}
...

1.2. táblázat. A sebességi állandó hőmérsékletfüggése.

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

2. Szelektivitási együttható meghatározása

2.1. Bevezetés

Az ionszelektív elektródok olyan potenciometriás érzékelők, melyek valamely ion aktivitásának többé-kevésbé szelektív meghatározását teszik lehetővé. Az ionszelektív elektródokat kiterjedten alkalmazzák a klinikai gyakorlatban: az automata analizátorokban a vér ill. szérum pH-jának, Na^+ -ion és K^+ -ion aktivitásának meghatározására ionszelektív elektródok szolgálnak. Könnyen határozható meg ion-szelektív elektróddal például csapvíz F^- -ion koncentrációja Cl^- -ion zavaró ion jelenlétében is, európiummal dópolt lantán fluorid kristályt használva ionszelektív membránként.

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

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln(a_i) \quad (2.1)$$

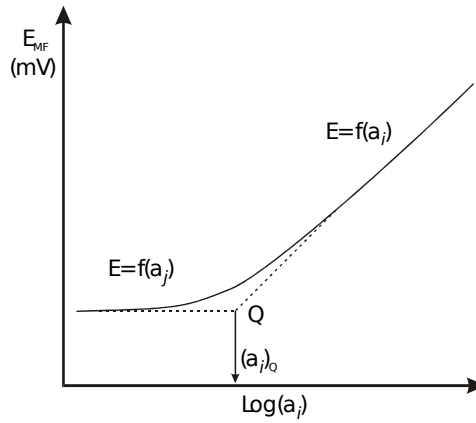
ahol z_i az elektród által érzékelt elsődleges ion előjellel vett töltése, a_i az aktivitása. Az egyenletnek megfelelően kationokra érzékeny elektród esetén növekvő elsődleges ionaktivitásnál az elektród potenciálja nő, míg anionokra érzékeny elektródok esetén csökken. Az ionszelektív elektródok nem minden esetben tekinthetők szigorúan vett reverzibilis elektródoknak, ezért elektródpotenciáljuk megadására gyakran a következő összefüggést alkalmazzák:

$$E = E^0 \pm S \ln(a_i) \quad (2.2)$$

ahol S az elektród meredekségét jelenti, melyet külön méréssel célszerű megállapítani. Reális, több komponenst 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 az 2.1 ill. 2.2 egyenlet alkalmazása az elsődleges ionok aktivitásának meghatározásakor hibát okoz. A mintaoldatban jelenlévő egyéb ionoknak az elektród potenciáljára gyakorolt hatását az úgynevezett potenciometriás szelektivitási együtthatóval (k_{pot}) tudjuk figyelembe venni. Ennek felhasználásával az elektród potenciálját a Nikolskij-egyenlet írja le:

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \left[a_i + \sum_j \left(k_{ij} a_j^{z_i/z_j} \right) \right] \quad (2.3)$$

ahol a_j a j -edik zavaró ion aktivitása, z_j a töltése, k_{pot} i, j a j -edik zavaró ionra vonatkozó szelektivitási együttható. A szelektivitási együttható értéke azt mutatja



2.1. ábra. Ionszelektív elektród szelektivitási együtthatójának meghatározása kevert oldatos módszerrel kapott adatokból.

meg, hogy az elektród az i elsődleges iont hányszor érzékenyebben jelzi, mint a j zavaró ion. Például $k = 10^{-2}$ esetén a j ion aktivitása százszor nagyobb kell, hogy legyen az elsődleges ion aktivitásánál ahhoz, hogy ugyanakkora mértékben vegyen részt a potenciál kialakításában, mint az i ion, hogy ugyanakkora mértékben vegyen részt a potenciál kialakításában, mint az i ion.

A szelektivitási együttható meghatározására két módszer terjedt el: az úgynevezett kevert oldatos és az ún. különoldatos módszer.

A kevert oldatos módszer esetén állandó j zavaró ion aktivitás mellett változtatjuk az elsődleges i ion aktivitását. A mérési adatok ábrázolásával nyert diagramból 2.1 meghatározzuk a Q metszéspontot. Ennek adataiból a szelektivitási koefficiens a

$$k_{i,j}^{pot} = \frac{(a_i^{z_j})_Q}{a_j^{z_i}} \quad (2.4)$$

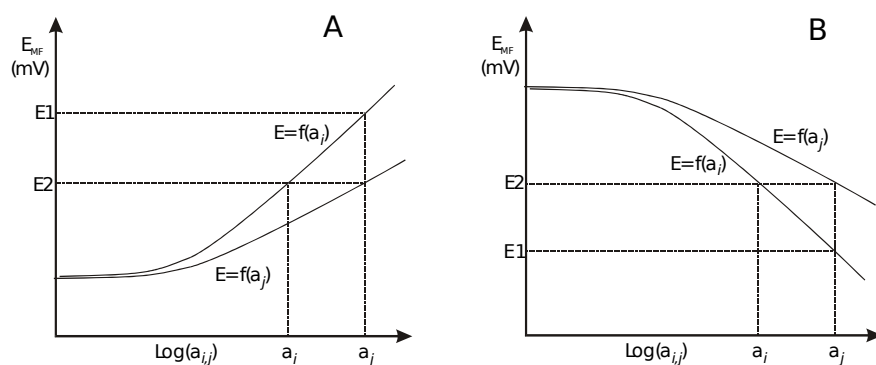
összefüggéssel számítható ki.

A külön oldatos eljárás alkalmazásakor két görbe felvételére van szükség. Zérus zavaró ion aktivitás mellett fel kell venni az elsődleges i ionra vonatkozó kalibrációs görbét, majd egy másik mérés során zérus elsődleges ion aktivitás mellett meg kell határozni a j zavaró ionra vonatkozó kalibrációs görbét. Amint a 2. ábra mutatja, a két görbe segítségével a szelektivitási együttható értéke meghatározható az

(a) azonos potenciálokhoz tartozó aktivitások arányából

$$k_{i,j}^{pot} = \frac{a_i}{a_j^{z_i/z_j}} \quad (2.5)$$

(b) az azonos aktivitásokhoz tartozó potenciálokból:



2.2. ábra. A szelektivitási együtthatók meghatározása külön oldatos módszerrel. (A) Egyszeresen pozitív, és (B) egyszeresen negatív töltésű ionokra.

$$\lg k_{i,j}^{pot} = \frac{(E_2 - E_1)zF}{2.303RT} = \frac{\Delta E}{S} \quad (2.6)$$

A szelektivitási együttható értékét számos tényező befolyásolja: a mintaoldat ionerőssége, a meghatározás módja, stb. Látható az 2.5. és 2.6. összefüggésekből a külön oldatos módszer hátránya: feltételezi, hogy az elsődleges és zavaró ionok töltése megegyezik, továbbá hogy az elektród meredeksége mindkét ionra azonos. A külön oldatos módszernél a meghatározás körülményei a gyakorlatban felmerülő analízis körülményeitől eltérhetnek, ezért az így meghatározott szelektivitási együttható értékek közelítő értékeknek tekinthetők.

2.2. A gyakorlat leírása

A gyakorlat célja a kálium-ion vagy fluorid-ion (kérdesse a gyakorlatvezetőtől) szelektív elektród funkcióinak vizsgálata. Első feladatként meg kell határozni, hogy az elektród milyen aktivitástól képes – a Nernst egyenletnek megfelelően – az elsődleges ion aktivitásának mérésére. Ehhez hígítási sort készítünk a megfelelő elsődleges ion sójából (KCl ill. NaF). 100 ml mérőlombikban készítsen $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációjú oldatot az elsődleges ion sójából. 10-szeres hígításhoz 10 ml-t pipettázzon át egy másik 100 ml mérőlombikba, és töltsse jelre ioncserélt vízzel. A hígítást addig ismételje új mérőlombikban mindig az előző oldatot felhasználva, míg el nem éri a $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációt. Az oldatokat öntsük ki feliratozott főzőpoharakba. Az elektródot a leghígabb oldatot tartalmazó edénybe merítjük a vonatkoztatási elektróddal együtt és csatlakoztatjuk a pH mérő megfelelő bemeneteihez. Kb. 1 perc elteltével olvassuk le és jegyezzük fel az elektródpotenciál értékeket. Leolvasás után merítsük az elektródokat a következő, tízszer töményebb oldatba és ismét 1 perc elteltével olvassuk le az elektródpotenciál értéket. A mérést végezzük el mind az öt oldatban, a leghígabbtól a legtöményebb felé haladva háromszor egymás után. A

mérési sorozatok között és után alaposan öblítsük le az elektródot és a mérőedényt mossuk ki ioncserélt vízzel.

2.2.1. A szelektivitási együttható meghatározása kevert oldatos eljárással

A továbbiakban ismételjük meg a mérést, azonban a hígítási sor készítéséhez ioncserélt víz helyett $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációjú NaCl, oldatot használjunk (zavaró ion Na^+ , illetve Cl^- a K^+ , illetve F^- ion-szelektív elektród esetére). Mivel a mérésekkor termosztálást nem alkalmaztunk, jegyezzük fel a laboratórium hőmérsékletét. Fontos, hogy az oldatok készítéséhez kálium, nátrium, klorid és fluorid ionoktól mentes vizet használjunk.

2.2.2. A szelektivitási együttható különoldatos eljárással

Az elektródok leöblítése után határozzuk meg az elektród szelektivitási együtthatóját külön oldatos módszerrel. Ehhez a zavaró ion sójából készítünk hígítási sort, a 2. pont bevezetésében leírt módszerrel. Mivel a zavaró ionra az ion-szelektív elektród (ideálisan) sokkal kevésbé érzékeny, ezért nagyobb koncentrációt kell alkalmaznunk, hogy vizsgálhassuk a zavaró hatást. A mérés befejeztével öblítsük le az elektródot és a mérőedényt mossuk ki ioncserélt vízzel.

2.3. A gyakorlat kiértékelése

A koncentrációk, aktivitási koefficiensek és a térfogat értékek ismeretében számítsa ki az oldatok elsődleges ion aktivitását. Ábrázolja a mért potenciálértékeket az elsődleges ion aktivitás logaritmusának függvényében.

A kevert oldatos mérések során felvett, a különböző oldatokban nyert görbéket ábrázolja egy diagramban. Határozza meg minden mérési sorozatból az elektród meredekségét. A csak elsődleges ionok jelenlétében felvett görbéből határozza meg a grafikusán az elektród kimutatási határát is.

A kevert oldatos mérésekből az 1. ábrán bemutatott módon határozza meg a (4) egyenlet alkalmazásával a szelektivitási együttható értékeit a különböző klorid ion aktivitások mellett. Ábrázolja a szelektivitási együttható értékét a kloridion aktivitás függvényében.

A különoldatos módszerrel történő kiértékeléshez egy diagramban ábrázolja az elektród potenciált az illető ion aktivitásának függvényében (egyszer az elsődleges, egyszer a zavaró ion esetén). Figyelembe kell vennie, hogy a közepes aktivitási koefficiensek eltérőek lehetnek. A két görbéből a 2. ábrának megfelelően két, azonos aktivitáshoz tartozó potenciálnál, valamint azonos potenciálhoz tartozó két aktivitásból is számítsa ki a szelektivitási együttható értékét.

2.4. Beadandó eredmények

Az elektród kimutatási határa, 3 szelektivitási együttható kevert, és 2 szelektivitási együttható külön oldatos módszerrel meghatározva. Az elektród meredeksége azelsődleges ill. a zavaró ionokat tartalmazó oldatban. 5 kalibrációs görbe.

3. Gyengesav disszociációs állandójának meghatározása vezetés méréseivel

3.1. 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:

$$U = I \cdot R \quad (3.1)$$

ahol az R arányossági tényezőt az illető anyag ellenállásának nevezzük, mértékegysége az ohm (Ω). Fajlagos ellenálláson az 1 m hosszú, 1 m² (a gyakorlatban 1 mm²) keresztmetszetű vezetőn 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 (κ) az 1 cm távolságban, párhuzamos, 1-1 cm² felületű elsőrendű (inert fém, pl. arany vagy gyakrabban platina) vezetéből 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 (Λ_m) a fajlagos vezetés és a koncentráció hányadosát értjük. Ez alapján

$$\Lambda_m = \frac{\kappa 1000}{c} = \kappa V \quad (3.2)$$

ahol c az oldat koncentrációja ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) és V a hígítás. Mivel egy biner elektrolitban mind az anionok, mind a kationok hozzájárulnak a vezetéshez, erős elektrolitok híg oldatainak fajlagos moláris vezetését az *ionok független vándorlásának törvénye* írja le:

$$\Lambda_m^0 = \lambda_a^0 \nu_a z_a + \lambda_k^0 \nu_k z_k \quad (3.3)$$

ahol z_a, z_k : ionok töltésszáma; ν_a, ν_k : sztöchiometriai konstansok; λ_a^0 illetve λ_k^0 az anionok és a kationok végtelen hígításra vonatkozó moláris fajlagos vezetése. Gyengeelektrolitok vezetése

$$\lambda_c = \alpha \lambda_0 \quad (3.4)$$

formában adható meg, ahol α a disszociáció foka, λ_0 a végtelen hígítású oldat moláris fajlagos vezetése. Egy AH gyengesav disszociációs állandója (K_d) kiszámítható a koncentráció és a disszociáció fokának ismeretében

$$K_d = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (3.5)$$

Érdemes megjegyezni azonban, hogy a disszociációs állandó adott hőmérsékleten függ - a Debye-Hückel elmélet alapján - a közeg permittivitásától is. Ha a 3.4 egyenlet α -ra rendezett alakját behelyettesítjük ez utóbbi egyenletbe, a gyengeelektrolitok disszociációjára Ostwald által megállapított összefüggéshez jutunk (*Ostwald féle hígítási törvény*):

$$K_d = \frac{\lambda_c^2 c}{\lambda_0^2 - \lambda_0 \lambda_c} \quad (3.6)$$

A disszociációs állandó értékét tehát vezetésméréssel meghatározhatjuk. λ_c közvetlenül mérhető, míg λ_0 értékét az alábbiak szerint határozhatjuk meg: A 3.6 egyenlet átrendezésével

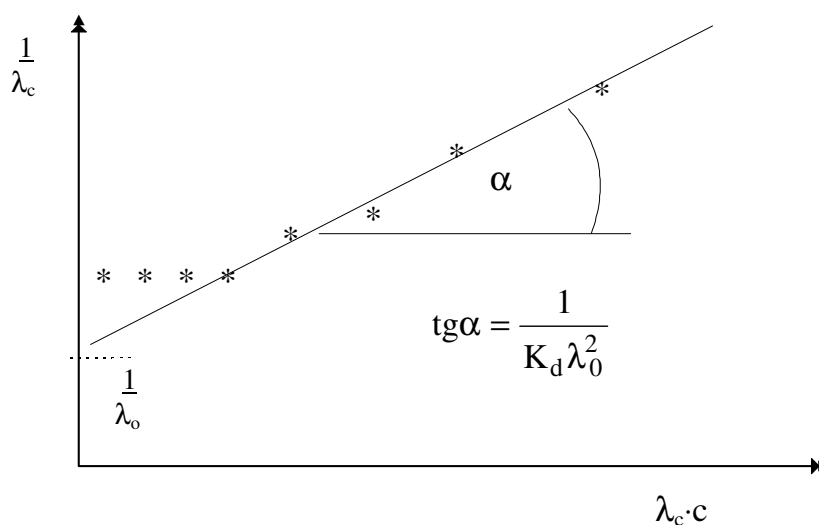
$$\frac{1}{\lambda_c} = \lambda_c c \frac{1}{K_d \lambda_0^2} + \frac{1}{\lambda_0} \quad (3.7)$$

kifejezést kapjuk. Ha ábrázoljuk $1/\lambda_c$ -t $\lambda_c c$, azaz κ függvényében, egyenest kapunk, melynek tengelymetszete $1/\lambda_0$. λ_c és λ_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 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 m^{-1} vagy cm^{-1}) megmutatja egy ismert fajlagos vezetésű oldat (κ_{ref}) és az adott mérőcellával ezen oldaton mért vezetés ($G_{\text{mért}}$) közötti kapcsolatot:

$$C = \kappa_{\text{ref}}/G_{\text{mért}} \quad (3.8)$$

Ezek alapján az oldat hozzájárulását a vezetéshez a következőképpen kapjuk meg: $\kappa_{\text{kor}} = (G_{\text{oldat}} - G_{\text{oldószer}})C$, ahol κ_{kor} az oldatnak a cellaállandóval és az



3.1. ábra. Végtelen hígítású oldat vezetésének (λ_0) meghatározása.

oldószer fajlagos vezetésével korrigált értéke, C a cellaállandó (nem tévesztendő össze a koncentrációval, melyet c -vel jelölünk). Ezek alapján a gyengesav oldat moláris vezetése:

$$\lambda = \kappa_{kor} V \quad (3.9)$$

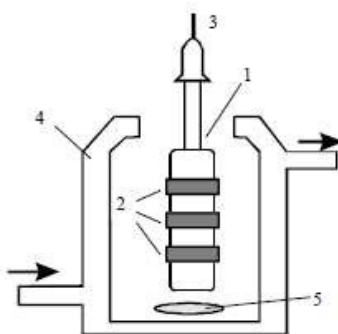
ahol V a hígítás.

3.2. 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 vezetésű 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 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációjú gyengesav törzsoldatából pipetázzunk két száraz 100 cm^3 -es mérőlombikba 2.00 cm^3 -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^3 -t pipetázzunk ki az oldatból és 50 cm^3 -es mérőlombikban hígítsuk kétszeresére. Az elektród gondos leöblítése után mérjük ezen oldat vezetését is. 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.



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

Minden esetben jegyezzük fel a mért oldat hőmérsékletét is (a vezetőképesség-mérő írja az elektródba épített hőmérő által mért hőmérsékletet).

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.

A 3.2. 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, ill. az elektromos polarizáció csökkentése, ill. kiküszöbölése érdekében váltóárammal végezzük a mérést.

3.3. A mérési eredmények kiértékelése

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

$c \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)}$	$G_{\text{mért}}$	$\kappa_{\text{korrt}} \text{ (S} \cdot \text{cm}^{-1}\text{)}$	λ_c	$1/\lambda_c$	$\lambda_c c$	α	K_d
...

2. Határozzuk meg grafikusán λ_0 értékét, λ_c és λ_0 ismeretében pedig minden koncentrációra számítsuk ki α és K_d értékeit.

4. Partition equilibrium of I_2 between two phases

4.1. Introduction

If a two

Ha két, egymással nem elegyedő oldószerben egy anyag egyidejűleg oldódik, és a két oldószer érintkezésbe kerül egymással, az egyensúly beállása után az oldott anyagnak a két oldószerben érvényes aktivitásának (koncentrációjának) aránya állandó. Egy ilyen, két fázisból (A és B) és három komponensből álló rendszernek a Gibbs-féle fázisszabály szerint három szabadsági foka van: a nyomás és hőmérséklet mellett a megoszló anyag koncentrációja az egyik fázisban. A termodinamikai egyensúly adott hőmérsékleten és nyomáson - a megoszlást illetően - akkor áll be, mikor a megoszló anyag (x) kémiai potenciálja mindkét fázisban azonos lesz: $u_{x,A} = u_{x,B}$
 $u_{x,A} + RT \ln a_{x,A} = u_{x,B} + RT \ln a_{x,B}$ ahol $u_{x,i}$ - a megoszló anyag standard kémiai potenciálja az i-edik fázisban $a_{x,i}$ - az x-anyag aktivitása az i-edik fázisban Az egyenletet átrendezve $(u_{x,A} - u_{x,B}) / R \times T = \ln a_{x,B} / \ln a_{x,A}$ (8.1) látható, hogy az egyenlet bal oldala (adott hőmérsékleten és nyomáson) konstans. Ezt megoszlási állandónak nevezzük. (A logaritmus függvény monotonitása miatt az $a_{x,B}/a_{x,A}$ hányadost is szokás használni, ezt megoszlási hányadosnak nevezzük.) Az egyenlet értelmében a megoszlás nem függ a fázisokban mért abszolút koncentrációtól, csak ezek arányától. Ez azonban csak egy fontos feltétel teljesülésekor igaz: nevezetesen abban az esetben, ha az oldott anyag egyik oldószerben sem szenved disszociációt, illetve nem alkot asszociátumokat sem. Amennyiben e feltétel nem teljesül, a megoszlás igaz marad az oldott anyagra nézve, ha olyan analitikai technikával követjük koncentrációjának megváltozását, mely nem érzékeny az oldott anyagból valamely - vagy mindkét- oldószerben keletkező további - esetleg egyensúlyi- formákra. Az elterjedt - és a gyakorlaton alkalmazott - mérési eljárások azonban olyanok, hogy csak az adott fázisban található összes oldott anyag meghatározására nyújtanak lehetőséget. Így a fenti egyenlettelől látszólagos eltérések tapasztalhatók. Ezen eltérések azonban igen fontosak lehetnek számunkra: felvilágosítást adhatnak az oldott anyagnak az adott oldószerben kialakuló esetleges szerkezeti / disszociációs / asszociációs tulajdonságairól. Tekintsünk egy egyszerű példát: a cA koncentrációjú A anyag a poláris fázisban legyen protonálható, így a poláris fázisbeli (v) összkoncentrációja $c_{A,v} = [A]_v + [AH^+]_v$. Amennyiben az apoláris fázisba (o) csak az A forma extrahálható, a megoszlási állandóra nem a $K = c_{A,o}/c_{A,v}$, hanem a $K = c_{A,o}/[A]_v$ kifejezést találjuk állandónak. Ehhez hasonlóan a szerves fázisban is eltérő formában lehet jelen a megoszló komponens: pl. közismert, hogy organikus gyengesavak apoláris oldószerben gyakran dimereket, vagy magasabb rendű aggregátumokat képeznek. Ilyen esetben szintén korrekciót kell alkalmaznunk, nevezetesen mindig meg

kell keresnünk azt a komponenst, melyre a megoszlási egyensúly felírható, továbbá a lehetséges egyensúlyi formáinak figyelembevételével a tömeghatás törvény értelmében korrigálnunk kell az aktivitására/koncentrációjára vonatkozó összefüggéseket.

A fentiek alapján egy gyengesav vizes és szerves oldószeres fázisok között történő megoszlásakor mindkét hatással - tehát a vizes közegben bekövetkező disszociációval és a szerves fázisban történő asszociációval - is számolnunk kell. Legyen $c_{AH,v}$ az AH gyengesav vizes közegben mért analitikai koncentrációja, és $c_{AH,o}$ a szerves fázisban mért összes koncentráció. Minthogy vizes közegben a sav protonokra és savmaradékokra disszociál, a vizes közegben lévő AH forma koncentrációja $[AH] = c_{AH,v}(1-\alpha)$ alakban írható fel, ahol α a disszociáció foka. Ez az AH forma tart egyensúlyt a szerves fázisban lévő AH molekulákkal, mivel feltételezhetjük, hogy a vízzel nem elegyedő szerves oldószer kis permittivitása miatt abban a töltött részecskék kialakulása energetikailag nem kedvezményezett folyamat. A megoszlási hányadosra tehát: $K = c_{AH,v}(1-\alpha) / c_{AH,o}$ (8.2) összefüggést nyerjük. Az (8.1) egyenlettől való eltérés abban nyilvánul meg, hogy a disszociáció foka függ a gyengesav koncentrációjától és ennek mindenkor értéke a savi disszociációs állandó (K_s) ismeretében számítható (a gyengesav igen híg vizes oldatában jó közelítéssel $\alpha = (K_s/c_{AH,v})^{1/2}$ adható meg). A szerves fázisban ugyanakkor a gyengesav dimereket, vagy más, n részecskéből álló asszociátumokat hozhat létre $(AH)_n$. A tömeghatás törvénye értelmében - feltételezve hogy a szerves fázisban az $[AH]$ kicsi - a $K_{ass} = [AH]^n / c_{AH,o}$ egyenlet lesz érvényes. Ekkor a megoszlási hányados - a vizes közegben történt disszociáció is figyelembe véve - $K = \dots\dots\dots$ képlet (8.3) alakban írható fel. Ebből az összefüggésből a szerves fázisban képződő asszociátumok összetétele egyszerűen grafikusán meghatározható átrendezés és logaritmálás után: $\ln(c_{AH,v} \times (1 - \alpha)) = \ln K + 1/n \times \ln c_{AH,o}$ (8.4)

Egy anyag megoszlását adott oldószer-párban tehát számos körülmény befolyásolja. Amennyiben a megoszló anyag nem semleges molekula (pl. kvaterner ammónium-, foszfónium sók, egyéb ionos tenzidek, stb), megoszlását az ellenionok tulajdonságai is befolyásolják. A tapasztalat szerint egy kiválasztott kvaterner ammónium vegyület esetében változtatva az anion minőségét, a szerves oldószerben történő oldhatóság ClO_4 körülbelül $SCN^- > NO_3^- > Br^- > Cl^- \blacksquare CH_3COO^-$ sorrendben csökken egyértékű ionok esetében, melyet az anionok Hoffmeister sorának nevezünk. E jelenséget számos analitikai módszerben hasznosítják, gondoljunk csak a nitrát ion spektrofotometriás, vagy az anionos tenzidek kétfázisú titrálással történő mennyiségi meghatározására.

2. A gyakorlat leírása

a) Jód megoszlása víz - szerves oldószer rendszerben

Analitikai mérlegen mérjük le mintegy 0.1 g jódot. Analitikai mérlegen mérjük

le mintegy 0.1 g jódot. A gyakorlatvezető által kijelölt szerves oldószer 20 cm³-jében oldjuk fel és vigyük csiszolt dugós Erlenmeyer-lombikba az oldatot. 150 cm³ desztillált víz hozzáadása után zárjuk le az edényt és helyezzük a rázógépbé. 20 perc rázatás után töltjük a lombik tartalmát választótölcsérbe, és különítsük el a fázisokat. Pipettázzunk egy-egy lombikba a szerves fázisból 5, a vizes fázisból 100 cm³-t a további analízis céljára. A maradék oldatokat egyesítsük és pótoljuk ki 5 cm³ szerves oldószerrel és 100 cm³ desztillált vízzel, majd helyezzük ismét a rázógépbé 20 percre. Ismételjük meg a kísérletet háromszor. Az analízis céljára elkülönített oldatok jódtartalmát ismert faktorú nátrium-tioszulfáttal történő titrálással határozzuk meg. A szerves oldószerben a végpontot a jód színének eltűnése jelzi, míg a vizes fázis titrálásakor indikátorként keményítő oldatot használunk.

A gyakorlat idejének jobb kihasználása végett az első rázatás alatt célszerű a tioszulfát mérőoldat faktorát meghatározni, majd a további rázatások alatt az analízis céljára elkülönített fázisokét.

Számítsuk ki az egyes fázisokban a jód koncentrációját mol dm⁻³-ben, majd ezek felhasználásával a megoszlási hányadost. Az eredményeket az alábbi táblázat szerint adjuk meg: tioszulfát oldat koncentrációja: tioszulfát oldat faktora: bemért jód mennyisége: g, mol

táblázat

Számítsuk ki a kapott megoszlási hányados értékek átlagát és azok szórását is!

Nátrium-tioszulfát mérőoldat készítése és faktorozása:

A mérőoldatot kristályos nátrium tioszulfátból (Na₂S₂O₃ × 5 H₂O, Mr = 248.2) készítjük. Analitikai mérlegen bemérjük a 100 cm³ 0.01 M oldatnak megfelelő mennyiségű sót (0.2482 g), mérőlombikba vesszük, majd izobutanol 1 tfa jelre állítást bidesztillált vízzel végezzük.

A faktor meghatározását KIO₃ oldatra végezzük az alábbiak szerint: 100 cm³-es üveg dugós Erlenmeyer lombikban 10.00 cm³ 0.0015 M KIO₃ oldatot pipetázunk. Mintegy 20 cm³ bidesztillált vizet és 1 cm³ 20% azoegyest mintegy 2 perc várakozási idő után tioszulfát mérőoldattal titráljuk. A titrálás vége előtt szemcseppentővel néhány csepp keményítő oldatot juttatunk a titráló lombikba. A végpontot a jódkeményítő színének eltűnése jelzi. A reakciók egyenletei a következők: $\text{IO}_3^- + 5 \text{I}^- + 6 \text{H}^+ = 3 \text{I}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$ Az egyenletekből látható, hogy 1 mol jódot 6 mol tioszulfáttal ekvivalens.

b) Gyengesav megoszlása víz-szerves oldószer rendszerben

A gyakorlatvezető által kijelölt szerves oldószer 50 cm³-éhez adjunk 50 cm³ desztillált vizet, valamint a kijelölt gyengesavból 0.5 cm³-t csiszolt dugós Erlenmeyer-lombikban. Zárjuk le az edényt és helyezzük a rázógépbé. 20 perc rázatás után töltjük a lombik tartalmát választótölcsérbe és különítsük el a fázisokat. Pipettázzunk

egy-egy lombikba a szerves fázisból 25, a vizes fázisból 10 cm³-t a további analízis céljára. A maradék oldatokat egyesítsük, pótoljuk ki 25 cm³ szerves oldószerrel és 10 cm³ desztillált vízzel, majd helyezzük ismét a rázógépbbe 20 percre. Ismételjük meg a kísérletet háromszor.

Az analízis céljára elkülönített oldatok gyengesav-tartalmát ismert faktorú, 0.05 M nátriumhidroxid oldattal történő titrálással határozzuk meg. A végpont jelzésére fenolftaleint használunk.

A gyakorlat idejének jobb kihasználása végett az első rázatás alatt célszerű a NaOH mérőoldat faktorát (faktorozott sósavra, metilnarancs indikátor mellett) a szokásos módon meghatározni, majd a további rázatások alatt az analízis céljára elkülönített fázisok gyengesav-tartalmát megmérni.

Számítsuk ki az egyes fázisokban a gyengesav koncentrációját mol dm⁻³-ben, majd ezek felhasználásával a megoszlási hányadost. Az eredményeket az alábbi táblázat szerint adjuk meg: gyengesav: moláris tömege: g mol⁻¹ sűrűsége: g cm⁻³ K_a= mol dm⁻³ NaOH oldat faktora:

táblázat

Számítsuk ki a koncentrációk logaritmusait, határozzuk meg grafikusan először n értékét, majd számítsuk ki -a következő táblázatnak megfelelően- többféleképpen is a megoszlási hányados értékét. Az eredményekhez mellékeljük az n-érték meghatározására készített ábrát is.

táblázat