

A vas(III) – tiocianát reakció kinetikájának vizsgálata a megállított áramlás módszerével

Elméleti alap: P.W. Atkins: *Fizikai Kémia*, 26.1–3 (4. kiadás), vagy 25.1–3 (6. kiadás) fejezetek.

Gyakorlat típusa: Páros.

Gyakorlat célja: Gyors reakciók kinetikai vizsgálatára alkalmas mérés technika megismerése.

1. Bevezetés

A kémiai reakciókat sebességük alapján korábban két nagy csoportba sorolták. Az egyikbe azok a reakciók tartoztak, amelyek sebességét meg tudták határozni, a másik csoportot pedig azok a reakciók alkották, amelyek sebességét (a reakció lassúsága vagy gyorsasága miatt) nem tudták megmérni. Gyors reakcióknak azokat a reakciókat nevezték, amelyek kevesebb, mint egy másodperc alatt lejátszódnak.

Az ún. stopped-flow (megállított áramlás) módszerének kifejlesztésével (1960-as évek) lehetőség nyílt a gyors reakciók vizsgálatára. A stopped-flow spektrofotométer egy olyan, általában UV-Vis tartományban használható készülék, amely egy olyan speciális keverőkamrával van felszerelve, amelyben a keveredési idő nagyon kicsi, a jelenleg korszerűnek számító berendezéseknél kb. 3 ms. A technika különösen az enzimek reakcióinak vizsgálatában vált jelentőssé, hiszen ezek a reakciók nagyon rövid idő alatt – de nem pillanatszerűen – játszódnak le, ezért klasszikus módszerekkel nem lehetséges a tanulmányozásuk. Pszeudo-elsőrendű kísérleti körülmények között az enzimek reakcióinak vizsgálhatóvá váltak a megállított áramlás módszerével.

A gyakorlaton egy jóval egyszerűbb reakciót kell vizsgálni, amely a



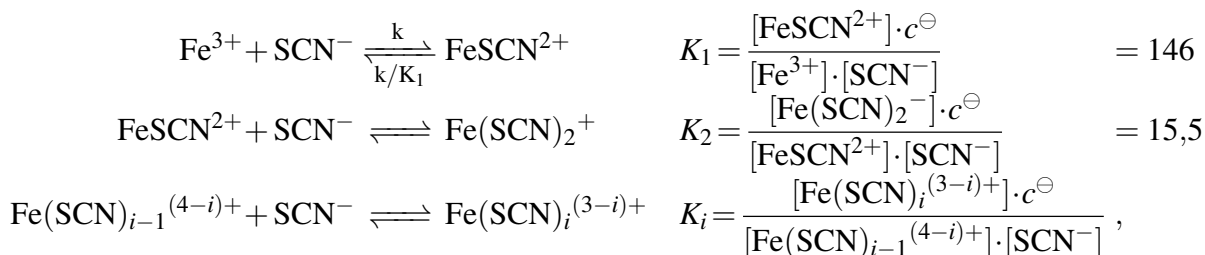
egyenlettel írható le. Vizes oldatban Fe^{3+} nem létezik, valójában $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ és ennek deprotonált formája fordul elő, csak az egyszerűség kedvéért használjuk a továbbiakban ezt a jelölést. Hasonlóan, a FeOH^{2+} fogja jelölni a deprotonált formát.

A vas(III)-ion a tiocianáttal intenzív, vörösbarna színű komplexeket képez, maximálisan hatos koordinációs számmal. Megfelelően híg oldatokban és nagy Fe(III) felesleg esetén gyakorlatilag csak az első koordinációs lépés történik meg. Ez a reakció a másodperc törtrésze alatt játszódik. A keletkező komplexeknek intenzív fény elnyelése van 460 nm környékén. A reakció előrehaladása az oldat abszorbanciájának időbeli mérésével követhető. A mechanizmus egyszerűsége és reprodukálhatósága miatt ezt a reakciót is használják a stopped-flow fotométerek hitelesítésére.

2. Irodalmi áttekintés

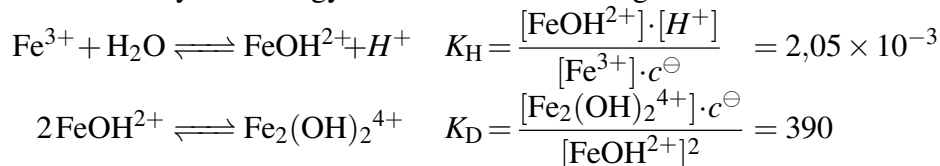
Számos kutatócsoport vizsgálta a vas(III) – tiocianát reakció kinetikáját, feltételezve, hogy a reakció vas(III)-ra és tiocianátra nézve is elsőrendű. Az alábbi leírás J.F. Bellow, Jr., R.E. Connick és C.P. Coppel cikke (J. Am. Chem. Soc., 80, 2961–2967 oldalak, 1958) alapján készült.

Egy vas(III)-at és tiocianátionokat tartalmazó vizes oldatban az alábbi egyensúlyi komplexképződési folyamatok játszódnak le (az egyensúlyi állandókat K -val, a standard 1 mol/dm^3 koncentrációértéket c^{\ominus} -sal jelöljük):



ahol i értéke 3 és 6 között lehet. K_1 és K_2 fent megadott értékeit használták az említett cikkben.¹ Mivel $K_1 > K_2$ és a K_3 – K_6 értékek kisebbek a K_2 -nél is, ezért gyakorlatilag csak mono-tiocianát komplex keletkezik, ha a vas(III)-ionok igen nagy feleslegben vannak a tiocianát ionokhoz képest. Ekkor az első egyensúly kivételével a többi elhanyagolható.

Ha az oldat pH -ja nagyobb 1–1,5-nél, akkor a vas(III)-akvakomplex jelentős mértékben deprotonálódik, valamint többmagvú komplexeket is képezhet. A folyamatok nagyobb pH -n nem írhatók le csak a fenti egyenletekkel, a következő folyamatok figyelembevétele is szükséges:



A monokomplex koncentrációjának változását leíró sebességi egyenlet:

$$\frac{d[\text{FeSCN}^{2+}]}{dt} = k \cdot [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{SCN}^-] - \frac{k}{K_1/c^\ominus} \cdot [\text{FeSCN}^{2+}]. \quad (1)$$

Ha az alkalmazott kísérleti feltételek mellett a tiocianát nem protonálódik, akkor a reakció tetszőleges időpontjában csak szabadon, vagy monokomplexben kötötten létezhet, így koncentrációja tetszőleges t időpillanatban megadható a

$$[\text{SCN}^-]_t = [\text{FeSCN}^{2+}]_\infty + [\text{SCN}^-]_\infty - [\text{FeSCN}^{2+}]_t \quad (2)$$

kifejezéssel ($t=\infty$ az egyensúlyi koncentrációt jelenti). Ha a (2) kifejezést behelyettesítjük az (1) egyenletbe, $[\text{SCN}^-]_\infty$ értékét a K_1 kifejezéséből kiszámítjuk, valamint feltételezzük a $[\text{Fe}^{3+}]$ állandóságát (nagy feleslegben van!), akkor átrendezés és a t index elhagyása után a

$$\frac{d[\text{FeSCN}^{2+}]}{dt} = k \cdot ([\text{FeSCN}^{2+}]_\infty - [\text{FeSCN}^{2+}]) \cdot \left([\text{Fe}^{3+}] + \frac{1}{K_1/c^\ominus} \right) \quad (3)$$

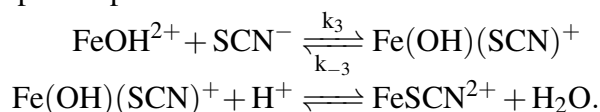
kifejezéshez jutunk. Ha a (3) egyenletet integráljuk úgy, hogy a $t=0$ -ban és a $t=\infty$ -ben ismerjük a vas(III)-mono-tiocianát koncentrációt, akkor integrálás után a következő egyenletet kapjuk:

$$k \cdot t = \frac{1}{[\text{Fe}^{3+}] + \frac{1}{K_1/c^\ominus}} \cdot \ln \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]_\infty - [\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{FeSCN}^{2+}]_\infty - [\text{FeSCN}^{2+}]_0} \quad (4)$$

A (4) egyenletben szereplő mennyiségek a k sebességi állandó kivételével kísérletesen mérhetőek. Az említett cikkben az $\ln([\text{FeSCN}^{2+}]_\infty - [\text{FeSCN}^{2+}])$ értékeket az idő függvényében ábrázolva egyenest kaptak, amely a tiocianát elsőrendűségét bizonyítja, vagyis az alkalmazott körülmények között valóban csak mono-tiocianát komplex képződött. A sebességi állandó számításához az $\ln([\text{FeSCN}^{2+}]_\infty - [\text{FeSCN}^{2+}])$ értékeket ábrázolták az idő függvényében, és az így kapott pontokra egyenest illesztettek. Ennek meredeksége:

$$m = k \cdot \left([\text{Fe}^{3+}] + \frac{1}{K_1/c^\ominus} \right),$$

amelyből a vas(III) koncentráció és az egyensúlyi állandó ismeretében a másodrendű sebességi állandó kiszámítható. Az így meghatározott sebességi állandókra $200 - 250 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ körüli értékeket kaptak. Ezeket az értékeket összehasonlítva más kutatók által bázikusabb körülmények között mért adatokkal ($24 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ körül), azt találták, hogy a hidrogénion koncentrációnak lényeges hatása van a reakció sebességére. Ennek bizonyítására különböző pH -jú oldatokban végeztek méréseket. A mérések eredményeiből arra a következtetésre jutottak, hogy a pH növekedésével nő a reakció sebessége, és lennie kell egy bázis-katalizált folyamatnak is. Ezért mechanizmusukat olyan lépésekkel egészítették ki, amelyeknek sebessége függ a hidrogénion koncentrációjától. Az akvakomplex deprotonálódása mellett a következő reakciókat vették figyelembe:



¹A gyakorlat során K_2 -t nem használjuk, K_1 értékét pedig az $\ln K_1 = 454/T + 0,429 \cdot I + 2,98$ empirikus képlettel lehet kiszámolni adott T termodinamikai hőmérsékleten és I ionerősségen. A képlet a IUPAC által megadott stabilitási állandókból lett meghatározva, és a vizsgálható hőmérséklet- és ionerősség-tartományban legalább 5 %-os pontossággal adja meg K_1 értékét.

A k_3 sebességi állandóra $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ nagyságrendű értéket állapítottak meg.

A mért adatokból kiszámolt k sebességi állandót ábrázolva a hidrogénion koncentráció reciprokának függvényében, egyenest kaptak. Ez alapján a következő sebességi egyenletet írták fel:

$$\frac{d[\text{FeSCN}^{2+}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{SCN}^-] + \frac{k_2 \cdot [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{SCN}^-]}{[\text{H}^+]} - \frac{k_1}{K_1/c^\ominus} \cdot [\text{FeSCN}^{2+}] - \frac{k_2 \cdot [\text{FeSCN}^{2+}]}{K_1/c^\ominus \cdot [\text{H}^+]}$$

Ezt az egyenletet az (1)-gyel összevetve, a

$$k = k_1 + \frac{k_2}{[\text{H}^+]} \quad (5)$$

összefüggést találjuk a sebességi állandók között, ahol k az adott $p\text{H}$ -n érvényes formális másodrendű sebességi állandó, k_1 a $p\text{H}$ -tól független, valamint k_2 a hidroxid koncentrációval arányos másodrendű állandó.

A katalitikus hatást azzal magyarázták, hogy a koordinációs szférában lévő hidroxidion gyengíti a vas(III)-ionok és a víz molekulák közötti datív kötést, ezért a tiocianátionok és a vízmolekulák cseréje könnyebben lejátszódik. Egy másik elképzelés szerint a hidroxidion kölcsönhatásba lép a vas(III) elektronrendszerével és ez stabilisabb aktivált komplexet eredményez.

3. A stopped-flow technika

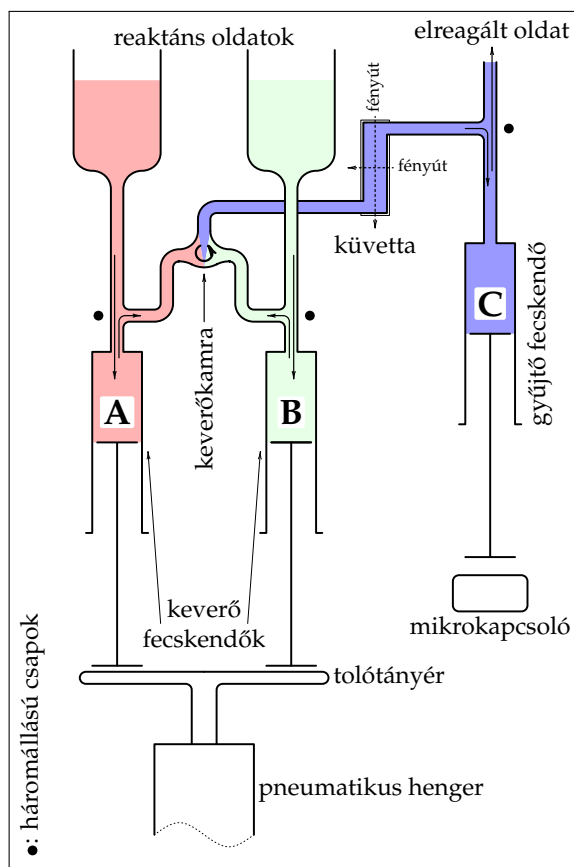
A világon csak néhány cég gyárt kereskedelmi forgalomban kapható készüléket. Ezek általában egyfényutas fotométerek, amelyben a minta abszorbanciáját egy összehasonlító oldat előzetesen mért abszorbanciájához viszonyítva mérjük. A monokromatikus fény előállítása optikai rácscsal történik, amelyik egy optikai üvegekábelén keresztül csatlakozik a kvareből készült, termosztálható reaktorhoz.

A stopped-flow technikában a reagenseket két pneumatikus fecskendővel (A és B) egy keverőkamrába juttatják (ld. az 1. ábrán). A keverőkamra után egy küvetta, majd egy újabb (C) fecskendő van. Ha az (A) és (B) fecskendőből oldatot nyomunk a küvetta keresztül, akkor az új oldat az előző mérésből ottmaradt oldatot maga előtt tolja. Ezenkívül az áramló oldat a (C) fecskendőt egy mikrokapcsolóig mozgatja, amely benyomásakor megállítja az áramlást és elindítja az abszorbancia – idő görbe felvételét. Ez a technika lehetővé teszi az egy másodperces felezési időnél jóval gyorsabb reakciók követését is.

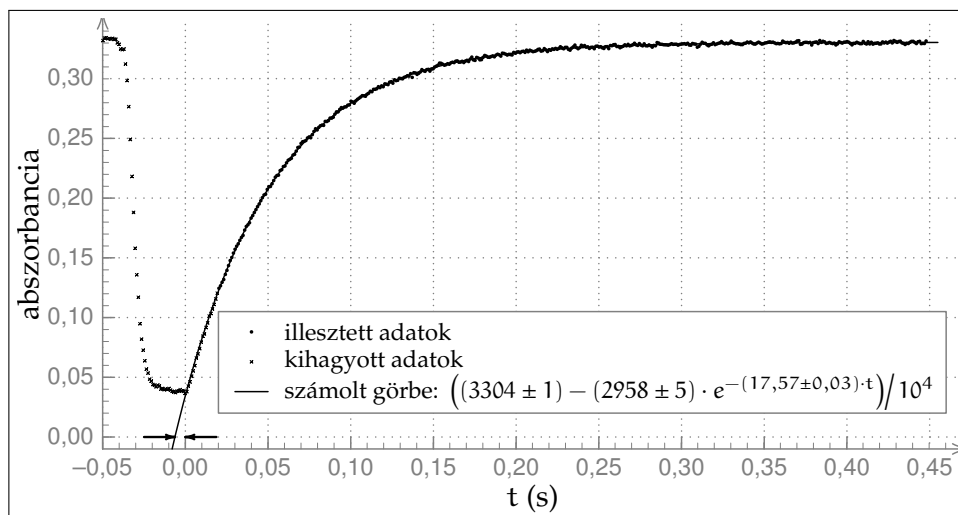
3.1. A holtidő (dead-time)

Amikor a (C) fecskendő dugattyúja lenyomja a mikrokapcsolót, az áramlás megáll, és elindul a spektrofotometriás mérés. A reakció már a keverőkamrában beindul, ezért a detektálás kezdetekor a reaktánsok egy része már átalakult. Néhány millimásodperc eltelik, amíg a reakcióelegy eljut a keverőkamrából a küvetta, ezért a detektálás kezdetének időpontja nem egyezik meg a reakció indulásának idejével. A különbséget nevezik holtidőnek. Ez jelentősen befolyásolhatja a mérés pontosságát (ld. a 2. ábrát), főleg a reakció kezdeti szakaszában, hiszen a valós abszorbancia – idő adatpárok itt különböznek legjelentősebben az ábráról leolvasható adatoktól.

A holtidő egyszerűen meghatározható egy olyan pszeudo-elsőrendű reakció vizsgálatával, ahol a színes részecskék szintelen terméké alakulnak át. Legyen az abszorbancia A_1 az áramlás megállásakor ($t=0$). Jelöljük A_0 -al a valós kezdeti abszorbanciát, vagyis egy olyan elegyben mért abszorbanciát, amelyből teljesen



1. ábra. A stopped-flow készülékek sematikus ábrája.

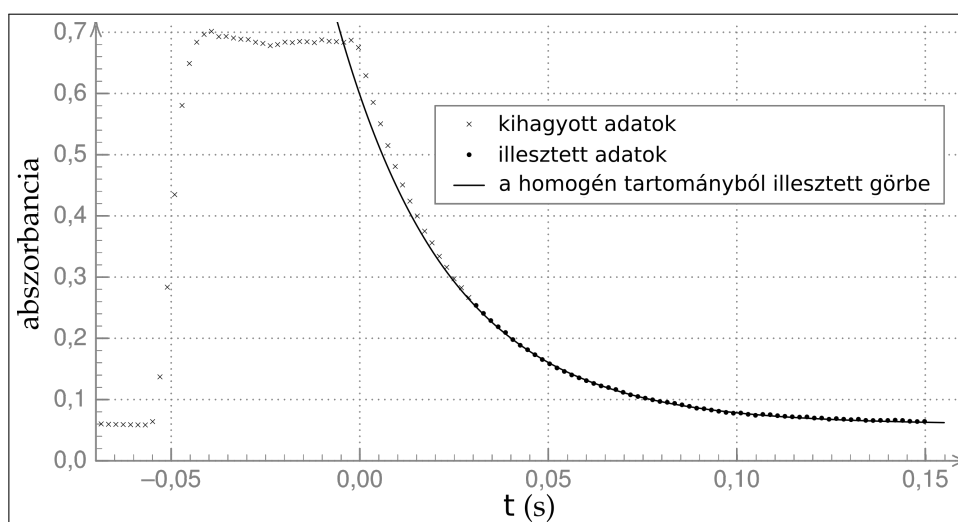


2. ábra. A holtidő szemléltetése. A két nyíl közötti távolság mutatja ezt az időtartamot egy stopped-flow készülékkel mért, növekvő abszorbancia – idő görbén. (A görbe elején lévő nagy abszorbanciacsökkenés a már elreagált oldat kimosása miatt észlelhető.)

hiányzik a színtelen termék. A holtidő (t_d) egyenlő azzal az idővel, amely alatt A_0 -ról A_1 -re változik az abszorbancia. Ez egy elsőrendű reakció esetén: $t_d = \ln(A_0/A_1)/k$, ahol k a reakció sebességi állandója. Ha a folyamat csak pszeudo-elsőrendű, akkor a k is csak egy látszólagos sebességi együttható.

3.2. A keveredési idő (mixing-time)

A fizikai áramlástan alapján a keveredés kettő vagy három szakaszból áll egy stopped-flow készülékben. Az első szakaszban a keverő „eldarabolja” az oldatokat úgy, hogy néhány tized μl -es oldatrészleteket felváltva fecskendez be a keverőbe az (A) és (B) fecskendőkből. A keveredés második szakaszában az egymás mögött áramló (A) és (B) oldatelemek közötti koncentrációkülönbséget a turbulens áramlás és a diffúzió egyenlíti ki. Ez a koncentrációkiegyenlítőds a holtterefogatban játszódik le, illetve tovább folytatódik a küvetában, ha a holtterefogatban nem ment teljesen végbe. A harmadik szakasz akkor van, ha a keveredés még nem teljes az



3. ábra. A keveredési idő hatásának szemléltetése egy stopped-flow készülékkel mért csökkenő abszorbancia – idő görbén.

áramlás megállásakor. Ezután már csak diffúzió hat, de ez is elegendő, hiszen ilyen kis térfogatrészek között a diffúzió teljesen homogénizál néhány millimásodperc alatt.

1. táblázat. Egy példa a kezdeti koncentrációk tervezéséhez.

Sorszám	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Sorozatjel	a	a	a	a	b	b	b	b	c	c	c	c	a, b, c
$[\text{Fe}^{3+}]_0$	f1	f2	f4	f5	f3	f3	f3	f3	f3	f3	f3	f3	f3
$[\text{SCN}^-]_0$	s3	s3	s3	s3	s1	s2	s4	s5	s3	s3	s3	s3	s3
$[\text{H}^+]_0$	h3	h3	h3	h3	h3	h3	h3	h3	h1	h2	h4	h5	h3

Az oldatok „összelövése” utáni néhány millimásodpercig (ez a keveredési idő) lassabban megy a reakció, mert a reaktánsok koncentrációja még nem érte el a teljes keveredésnek megfelelő értéket. Ezért a valósánál nagyobb abszorbanciát mérünk mintha a reakció lassabb lenne (3. ábra), ha a reaktáns „színes” (fényelnyelő) és a termék „színtelen”. A keverés annál hatékonyabb, minél kisebb térfogatelemekre osztja fel a keverő az oldatokat, minél turbulensebb az áramlás és minél gyorsabb a diffúzió. A diffúzió pedig annál gyorsabb, minél kisebb az oldatok viszkozitása és a reagáló részecskék tömege. A 2. ábra azt mutatja, hogyan változik az oldat abszorbanciája a stopped-flow küvetében az általunk vizsgált reakcióban, ahol a termék a fényelnyelő.

4. A gyakorlat kivitelezése

4.1. A végrehajtandó feladat

Előre elkészített mérésterv alapján, a gyakorlatvezető által előírt – vagy termosztálás hiányában szoba- – hőmérsékleten határozza meg stopped-flow spektrofotométerrel a vas(III)-tiocianát reakció sebességi állandóit (k_1 és k_2 , ld. az (5) és az előtte lévő egyenletek)!

4.2. Méréstervezés

Tervezzünk a gyakorlatvezető utasítása szerint egy 13 tagból álló oldatsorozatot, amelyben a vas(III)- és a tiocianátionok kezdeti koncentrációi egyenesen arányosan, míg a hidrogénionok kezdeti koncentrációjának reciproka változik egyenletesen az alábbi tartományokban:

$$[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0,01 - 0,001 \text{ M}; [\text{SCN}^-]_0 = 0,001 - 0,0001 \text{ M}; [\text{H}^+]_0 = c_{\text{H}} - 0,01 \text{ M},$$

ahol c_{H} értékét a gyakorlatvezető adja meg 0,2–0,4 M között.

Az ionerősség is hat a sebességi állandóra, ezért ezt a mérés alatt állandó értékre kell beállítani egy inert, jól oldódó sóval. Ennek anyagi minőségét és az ionerősség nagyságát (0,6–1,0 M között) a gyakorlatvezető határozza meg, figyelembe véve, hogy milyen ionerősséget lehet állandó értéken tartani a fentebb előírt koncentrációtartományokban.²

A mérési terv áttekinthetősége érdekében érdemes táblázatot készíteni, amely tartalmazza a mérés sorszámát, a vas(III)-, a tiocianát- és a hidrogénionok kezdeti koncentrációját, az ionerősséget és az ennek beállításához szükséges sókoncentrációt. Célszerű 3 db, öttagú reakcióelegy-sorozatot készíteni, amelyekben két reagens koncentrációja mindig állandó, a harmadik komponensé pedig a megadott tartományokban változik. Ez 15 elegyet jelentene, de ebben jó tervezéssel a sorozatok középső tagja lehet mindegyik sorozatban ugyanaz az oldat, így a reakcióelegyek száma 13-ra csökken. Például, ha a gyakorlatvezető előírja a

$$\begin{array}{l} [\text{Fe}^{3+}]_0: \quad f1, \quad f2, \quad f3, \quad f4, \quad f5 \text{ M}, \\ [\text{SCN}^-]_0: \quad s1, \quad s2, \quad s3, \quad s4, \quad s5 \text{ M} \quad \text{és} \\ [\text{H}^+]_0: \quad h1, \quad h2, \quad h3, \quad h4, \quad h5 \text{ M} \end{array}$$

²Pl., ha a legnagyobb savkoncentráció 0,4 M, akkor az ionerősség nem lehet 0,812 M-nél kisebb a leírásban később részletezett hígulás miatt.

koncentrációkat, akkor az 1. táblázat mutatja az elkészítendő reakcióelegyek kezdeti koncentrációját.

4.3. A törzsoldatok készítése

A méréstervezés alapján készítsünk négy törzsoldatot:

1. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (+sav)
2. HClO_4 vagy HNO_3
3. NaSCN vagy KSCN
4. NaClO_4 vagy NaNO_3 ,

és ezek különböző arányú összekeverésével, ill. hígításával 50 cm^3 -es mérőlombikokban állítsuk elő a számított koncentrációjú oldatokat (minden egyes méréssorhoz $50\text{--}50\text{ cm}^3$ vas(III)- és tiocianát oldat kell!).

A vas(III) törzsoldatának minimálisan $0,005\text{ M}$ erős savat is kell tartalmaznia, hogy a fémion hidrolízisének visszaszorításával biztosan elkerüljük csapadék kiválását. A tervezésben és számításokban ennek a savmennyiségnek is szerepelnie kell.

Az oldatok készítésénél vegyük figyelembe, hogy a vas(III)- és a tiocianát tartalmú oldatok összekeverésekor fellépő hígulás miatt a stopped-flow küvettájába kerülő oldat koncentrációja az eredetinek fele lesz. Ez azt jelenti, hogy a komponensekre nézve a tervezettnél kétszer töményebb oldatot kell készíteni.

Az oldatokat úgy állítsuk össze, hogy a tiocianát kivételével valamennyi komponenst egy oldatba mérjük össze. Kisebbsé lehet tenni a keverési időt, ha azonos ionerősségű oldatokat „lövünk össze”, mert a keverés hatékonysága függ az oldatok ionerősségének a különbségétől is, a sűrűség- és viszkozitáskülönbség miatt. Ezért a tiocianát oldatokba is tegyünk annyi ionerősség-beállító oldatot, hogy a két oldat ionerőssége azonos legyen. Az összelövendő oldatokban a beállított ionerősség a tervezett, hiszen az oldatok összekeveredéskor már nem hígítják egymást a sóra nézve!

A törzsoldatok készítéséhez szükséges anyagokat analitikai mérlegen mérjük be!

A vas(III)-nitrát változó kristályvíztartalma miatt beméréssel nem tudunk pontos koncentrációjú törzsoldatot készíteni, ezért klasszikus analitikai módszerrel meg kell határozni a vas(III) pontos koncentrációját.

Használat előtt a kiválasztott üvegeszközöket zsírtalanítsuk 1 M NaOH oldattal, vagy (ha több időnk van) krómkénsav oldattal! *A kész mérési tervet a gyakorlatvezetőnek be kell mutatni a kísérletek kezdete előtt!*

4.4. A vas(III) koncentrációjának meghatározása komplexometrián

A vas(III)-ionok EDTA-val annyira stabilis komplexet képeznek, hogy közvetlen titrálás is használható $\text{pH}\sim 2\text{--}3$ -nál (savas oldatra a hidroxid-csapadék leválásának elkerülése végett van szükség). A végpont jelzésére szulfo-szalicilsav vagy tiron indikátor használható. A vas(III)-ionok szulfo-szalicilsavval ibolyás, tironnal kék színű komplexet képeznek. Mindkét esetben az oldatot elszíntelenedésig, illetve a vas(III) színének megjelenéséig kell titrálni (kisebbsé pH -n a vas(III)-oldat színtelen, $\text{pH}\sim 2$ felett egyre erősebben sárga).

Szükség esetén az oldatok pH -ját $1,5\text{ M HCl}$ oldattal vagy $1,5\text{ M NaOH}$ oldattal állítsuk be (a pH -t indikátorpapírral ellenőrizzük), majd 3 csepp indikátor hozzáadása után az oldatot $40\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$ -ra melegítjük és EDTA mérőoldattal, a Fe(III)EDTA komplex sárga színének állandósulásáig titráljuk.

4.5. A spektrumok felvétele

A mérés megkezdése előtt kb. 15 perccel kapcsoljuk be a spektrofotométert. A készülék bekapcsolása és beállítása a gyakorlatvezetővel történik, itt csak az általánosan érvényes munkamenetet írjuk le.

A mérési tervből válasszuk ki azt a mérési sort, amelyben a vas(III)- és a tiocianát-ionok koncentrációja a legnagyobb. Ezen oldatok kb. $5\text{--}5\text{ cm}^3$ -ének $1:1$ arányú összekeverésével elkészített vas(III)-monotiocianát oldatok spektrumát vegyük fel a $350\text{--}500\text{ nm}$ tartományban a spektrofotométerrel. A spektrum alapján válasszuk ki, hogy milyen hullámhosszon fogjuk a stopped-flow spektrofotométerrel a méréseket végrehajtani. A hullámhossz kiválasztásánál vegyük figyelembe, hogy a vas(III)-mono-tiocianát komplexre a Beer-Lambert törvény az $0,1\text{--}1,5$ abszorbancia értékek között érvényes a spektrofotométerek többségénél.

2. táblázat. Egy jellemző méréssorozat értékelésének részlete.

[Fe(III)] ₀ /M	[SCN ⁻] ₀ /M	[H ⁺]/M	I/M	k _{pseudo} /s ⁻¹	k/(M ⁻¹ s ⁻¹)
0,0050	0,00025	0,025	0,249	17,71±0,16	1494
0,0050	0,00050	0,025	0,250	17,81±0,14	1503
0,0050	0,00100	0,025	0,250	18,30±0,04	1544
0,0025	0,00025	0,025	0,249	14,28±0,21	1527
0,0025	0,00050	0,025	0,250	14,27±0,13	1526
0,0025	0,00100	0,025	0,250	14,47±0,09	1547
0,0100	0,00025	0,100	0,249	10,98±0,03	652
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

A fecskendő feltöltésekor ügyeljünk arra, hogy a fecskendőben ne legyenek levegőbuborékok, mert a küvetába kerülő légbuborékokon a fény szóródik és ez komoly mérési hibát okozhat.

Minden oldat mérése előtt öblítsük át a fecskendőket, és termosztálás esetén várjuk meg, amíg az oldatok felveszik a termosztát hőmérsékletét (kb. öt perc).

A mérés során érvényes szobahőmérsékletet rögzítsük a jegyzőkönyvben. Minden oldat mérését legalább 5-ször meg kell ismételni, hogy az esetlegesen rossz „lövések”, vagy hibás számítógépes mentés ne okozhasson problémát.

4.6. A kísérleti adatok értékelése

A felvett spektrumokat másoljuk át egy (vírusmentes) USB adathordozóra. A spektrumok megfelelő szakaszára végezzünk nemlineáris paraméterbecslést, hogy meghatározzuk k_{pseudo} pszeudo-elsőrendű sebességi állandókat az

$$A_t = A_\infty - (A_\infty - A_0) \cdot e^{-k_{\text{pseudo}} \cdot t} \quad (6)$$

egyenlet alapján, ahol A_∞ az oldat abszorbanciája az egyensúly beállása után, $(A_\infty - A_0)$ a kísérletileg mért abszorbanciaváltozás, A_t pedig a t időponthoz tartozó abszorbancia. Az egyenletben A_∞ és A_0 egyaránt illesztendő értékek. Egy tetszőlegesen kiválasztott esetre készítsük el a paraméterbecsléshez tartozó ábrát is, a többi esetben elegendő feljegyezni a paramétereket a jegyzőkönyvbe. A nemlineáris paraméterbecslés bármely az oktató által elfogadott programmal végezhető (pl. Origin, Excel Solver, QtiPlot, stb.).

A meghatározott látszólagos sebességi állandóból a valós másodrendű folyamat sebességi állandója a $k_{\text{pseudo}} = k \cdot ([\text{Fe}^{3+}] + 1/K_1)$ képlettel számítható a (4) egyenlet alapján, ahol K_1 a gyakorlati leírás 1. láb-jegyzetében megadott képlettel számolható adott hőmérsékleten és ionerősségnél.³ Néhány jellemző összetételt, valamint számított k_{pseudo} és k sebességi együtthatókat tartalmaz a 2. táblázat. Ehhez hasonlóan kell összefoglalni az adatokat a jegyzőkönyvben, beleértve a mérési körülményeket is. Ezek figyelembevételével a kiértékelést a továbbiak szerint végezzük el:

1. Számítsuk ki k értékét minden oldatra, az ismételt mérésekre külön-külön.
2. Ábrázoljuk az összes illesztett másodrendű k -t a hidrogénion-koncentráció reciprokának függvényében. Értelmezzük az azonos $[\text{H}^+]$, de eltérő $[\text{SCN}^-]$ és $[\text{Fe(III)}]$ esetén meghatározott értékek eloszlását.

³Ennek az értékelési módszernek az a hibája, hogy nem veszi figyelembe a vas(III) koncentrációjának csökkenését. Ha tízszeresnél nagyobb vas(III) feleslegben végezzük a méréseket, akkor ez valóban elhanyagolható, de kisebb (2–3-szoros) feleslegnél már nem. Itt az átlagos $[\text{Fe}^{3+}]$ -val számolva valamennyire figyelembe vehetnénk a hatást, de a kísérleti adatok alapján nem tudjuk megmondani, hogy a tiocianátnak pontosan hány százaléka alakult át vas(III)-mono-tiocianáttá, ezért a teljes $[\text{Fe}^{3+}]$ -val számolunk. Kisebbségi feleslegnél az eredmény pontosságát már nem a mérés pontossága, hanem ez az elhanyagolás határozza meg. Ilyen esetekben a korrekt megoldás nem a különböző közelítések alkalmazása, hanem pontos matematikai modell segítségével nemlineáris paraméterbecslés alkalmazása, de erre a hallgatói gyakorlat ideje nem elegendő.

3. Készítsünk egy közös ábrát a $k-[H^+]^{-1}$, $k-[SCN^-]$, illetve a $k-[Fe(III)]$ függvénykapcsolatok szemléltetésére. A második két adathalmazt célszerű közös, de a $[H^+]$ -tól eltérő abszcissa tengelyen ábrázolni úgy, hogy a $[SCN^-]$ tízszeresét tüntetjük fel. A $k-[H^+]^{-1}$ adatsorra illesszünk egyenest, valamint a tengelymetszetből és a meredekségből határozzuk meg a k_1 és k_2 sebességi állandók értékét (ld. 5 egyenlet) a statisztikai jellemzőikkel együtt. A $k-[SCN^-]$ és $k-[Fe(III)]$ adatsorokra szintén illesszünk egyeneseket és adjuk meg azok egyenletét az illesztett paraméterek szórásaival együtt. Értelmezzük mind a három illesztés eredményét.

Ellenőrző kérdések

I. hét: mérés tervezése, törzsoldatok elkészítése

1. Milyen komplexképződési folyamatok játszódnak le egy vas(III)-at és tiocianátot tartalmazó, erősen savas rendszerben?
2. Hogyan biztosítható az, hogy a vizsgált rendszerben csak 1:1 összetételű komplex képződjék?
3. Milyen egyensúlyi folyamatok jelentősek $pH \sim 2$ körül egy Fe(III)-oldatban?
4. Milyen további egyensúlyi folyamatok lesznek jelentősek, ha a pH -t növeljük egy Fe(III)-at és tiocianátot is tartalmazó oldatban?
5. Mi az ionerősség és mi a jelentősége ionreakciók tanulmányozásában?
6. Hogyan biztosítható állandó ionerősség a reaktív elegyben?
7. Miért célszerű az összekeverendő oldatokban azonos ionerősséget tartani?
8. Miért nem lehet azonos az összelövendő oldatokban a koncentráció a reaktív oldatok tervezett koncentrációival?
9. Milyen megfontolásokat kell figyelembe venni a törzsoldatok elkészítésekor?
10. Ha több oldatsorozatot mérünk egyidejűleg, akkor hogyan lehet csökkenteni az elkészítendő oldatok számát?
11. Maximum mekkora lehet a tiocianát koncentrációja abban az oldatban, amelyet 0,0070 M $Fe(NO_3)_3$ -oldattal 1:1 térfogatarányban összelőve a Fe(III) 12-szeres sztöchiometriai feleslegben lesz?
12. Öttagú oldatsorozatot kell készíteni, amely a $[H^+]$ 0,015–0,35 M között változik úgy, hogy az $1/[H^+]$ értékek változnak egyenletesen. Mennyi az öt koncentráció számértéke?
13. Mennyinek kell lenni a $NaClO_4$ koncentrációnak egy 0,50 M ionerősségű oldatban, ha az oldat még 0,010 M $Fe(NO_3)_3$ -ot és 0,10 M $HClO_4$ -at is tartalmaz?
14. Hány cm^3 (0,0100 M perklórsavat is tartalmazó) 0,0500 M $Fe(NO_3)_3$ -oldatot, valamint hány cm^3 0,800 M $HClO_4$ -oldatot kell együttesen egy 50,0 cm^3 -es lombikba bemérni, hogy jelre töltés után a Fe(III)-ra nézve 0,0100 M, a H^+ -re nézve pedig 0,020 M oldatot kapjunk?

II. hét: mérés és értékelés

1. Hogyan határozza meg komplexometriásan egy oldat vas(III) tartalmát?
2. Írja le 3–5 mondatban a megállított áramlás módszerének lényegét!
3. Rajzolja fel egy „stopped-flow” készülék sematikus ábráját!
4. Mi a holtidő? Magyarázza meg két-három mondatban, miért létezik a holtidő?
5. Mi a keveredési idő, és ennek milyen hatása van a mért abszorbancia – idő görbékre?
6. Írja fel a FeSCN^{2+} képződésének sebességi egyenletét és magyarázza meg 2–3 mondatban!
7. Hogyan határozza meg a kinetikai mérésekhez használandó hullámhosszat?
8. A mérések alatt mire kell figyelni, hogy a regisztrált kinetikai görbék pontosak legyenek?
9. Milyen egyszerűsítő feltételek mellett lehet a vizsgált rendszerben másodrendű sebességi állandót (k) számítani?
10. Milyen összefüggés alapján értékeli ki a mérési adatait?
11. Mit jelent a „pszeudo-elsőrendű kinetika” kifejezés?
12. Egy oldat bemérés alapján 0,6 M NaNO_3 -t, 0,01 M HNO_3 -at, 0,002 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -ot és 0,0001 M KSCN -ot tartalmaz. Mekkora az oldatban az ionerősség, ha (a) nincs reakció az oldatban vagy (b) vas(III)-monokomplex képződik a sztöchiometriailag lehetségeshez képest 50 %-ban? A reakció hány százalékkal változtatja meg az (a) pontban számolt ionerősséget?
13. Hány gramm $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -t kell analitikai mérlegben pontosan bemérni ahhoz, hogy $250,0 \text{ cm}^3$ 0,04 M koncentrációjú Fe(III)-törzsoldatot készítsünk?
 $A_r(\text{Fe}, \text{O}, \text{N}, \text{H})=55,85; 16,00; 14,01$ és 1,01
14. A $[\text{Fe}(\text{III})]_0=0,005 \text{ M}$, $[\text{SCN}^-]_0=0,0005 \text{ M}$ és $[\text{H}^+]_0=0,02 \text{ M}$ kiindulási koncentrációk mellett a mért pszeudo-elsőrendű állandó értéke $18,5 \text{ s}^{-1}$ -nek adódott. Mekkora a valós másodrendű sebességi együttható értéke a mérés pH-ján?