

2.7. OLDATOK JELLEMZŐ ADATAINAK MEGHATÁROZÁSA FAGYÁSPONTCSÖKKENÉS MÉRÉSÉVEL

(hallgatói kiegészítés – 2015)

1. A mérés kiértékeléséhez szükséges elméleti háttér és a szükséges képletek a Kaposi Olivér által szerkesztett Farkas József, Kaposi Olivér, Mihályi László, Mika József, Riedel Miklós „Bevezetés a fizikai kémiai mérésekbe” című praktikum I. kötetének 292-301. oldalán található. A mérés mostani változatát a Szalma-Láng-Péter: „Alapvető fizikai kémiai mérések és a kísérleti adatok feldolgozása” című praktikumban (a 81. és 131-136. oldalakon) találhatják meg. **Mivel az utóbbi praktikumhoz képest is kisebb változások vannak a mérés végrehajtásában, ezért ez a kiegészítő leírás is nagyon fontos.**

2. A hőmérsékletmérést a hőmérséklettel arányos ellenállás mérésére vezetjük vissza. Az érzékelő ellenállása és a hőmérséklet között lineáris a kapcsolat. Mivel hőmérséklet-változást mérünk, ezért elegendő az egyenes meredekségének (érzékenységének) megadása. A gyakorlaton használt érzékelők érzékenységét a mérőhelyeken kihelyezett adatlapok tartalmazzák. **A mérés során használt érzékelő számát és érzékenységet jegyezzük fel a jegyzőkönyvbe!**

3. A méréshez **két hűtőkeveréket készítünk**, ehhez darált jégre van szükség. Az alacsonyabb hőmérsékletű ($-6 - -8$ °C) keverékben fagyasztjuk meg a mintákat, a magasabb hőmérsékletűben ($-2 - -3$ °C) észleljük a fagyáspontokat. A só adagolása közben a hűtőkeveréket folyamatosan keverjük, a hőmérsékletet többször ellenőrizzük! **A hűtőkeverék készítéséhez a külön erre a célra odakészített vizet használjuk, mert a laboratóriumban folyó csapvíz erősen szennyezett!**

4. A mérési adatok rögzítését számítógépes adatgyűjtéssel végezzük. A számítógépet mérés megkezdésekor a központi elosztó kapcsolójának bekapcsolásával helyezzük üzembe és kapcsoljuk be az ellenállásmérésre használt digitális multimétert is. A számítógép indulásakor ellenőrizzük, és ha szükséges, javítsuk ki a dátumot és az időt. Ezután indítsuk el az adatgyűjtő programot a **ScopeView** ikon segítségével. A program kezelését, a szükséges beállításokat a **3. mellékletben** találja meg. **Az adatfájl neve és a fagyasztott oldat megnevezése minden esetben szerepeljen a jegyzőkönyvben!**

A mérési adatok és az értékelendő adatsor az alábbi címről tölthető le:

<http://foundation01.chem.elte.hu/Adatsorok/Fagyaspontcsokkenes/>

5. Töltsünk **30 cm³** 2x desztillált vizet a tiszta és száraz fagyasztóedénybe, majd helyezzük a folyadékba a keverőt és az érzékelőt. A fagyasztóedényt merítsük bele közvetlenül az alacsonyabb hőmérsékletű hűtőkeverékbe. A mérendő folyadék teljes térfogatát folyamatosan át kell keverni, de nem szabad a folyadék felszíne fölé, a fagyasztóedény falára felkenni a folyadékot. A kémcső falára felvitt vékony folyadék réteg ugyanis könnyen megfagy, emiatt a túlhűlés nem észlelhető.

6. Miután a fagyasztóedényt a hűtőkeverékbe helyeztük, indítsuk el az adatgyűjtést! A számítógép monitorján követhető az ellenállás változása. **Amikor az** eleinte fokozatosan

csökkenő **ellenállás hirtelen emelkedni kezd, emeljük ki a fagyasztóedényt az** alacsonyabb hőmérsékletű hűtőkeverékből, falát **gyorsan töröljük szárazra**, majd **tegyük át a magasabb hőmérsékletű hűtőkeverékbe merülő légköpenybe!** Az adatgyűjtést ezután még **legalább 2-3 percig kell folytatni.** Ezután a leolvasott értékek már nem mutatnak tendenciózus változást

7. Emeljük ki a fagyasztóedényt a légköpenyből, majd olvasszuk fel az összes jeget az edény kézzel történő melegítésével! Ha az összes jég megolvadt, ismételjük meg a mérést! Ne felejtsünk el új fájlnevet megadni! A mérést egy anyaggal legalább háromszor kell végrehajtani! Ez a vízre és az oldatokra is vonatkozik.

8. A mérés során fokozottan ügyeljünk az eszközök tisztaságára! Oldatcserekor az új oldatot tiszta, száraz edénybe töltjük!

9. Minden **mérőpár** kap egy **ismeretlen összetételű karbamid-oldatot.** Az ismeretleneket közvetlenül egy fagyasztócsőben kapják, térfogatuk pontosan 30 cm³, azokat áttölteni, térfogatukat megmérni nem kell. Ismételjük meg a fenti eljárást az ismeretlen oldatunkra legalább háromszor! Mivel a karbamid nem disszociál vizes oldatban, a méréssel a karbamid **koncentrációját határozzuk meg.** Figyelem! **Az ismeretlen karbamid-oldat összetételének meghatározásakor minden mérésre külön-külön kell meghatározni az összetételt, majd a három mérésből kapott összetételek átlagát kell megadni végeredményként.**

10. A következő feladat a **0,5 mol/kg koncentrációjú KCl-oldat fagyáspontcsökkenésének megmérése.** A kapott eredményeket a disszociáció jelenségének figyelembevételével értelmezni kell.

11. A gyakorlat harmadik (**otthoni**) feladata **egy ismert koncentrációjú karbamid-oldatból készített hígítási sorban az aktivitási tényezők meghatározása.** Ez utóbbi feladatot a hallgatók adatsor értékelésével hajtják végre. Az adatsorok az interneten egy fájlban találhatóak (Fagyáspontcsökkenés-adatsorok.doc). Az **értékelendő adatsor sorszámát** a gyakorlaton az oktató adja meg. Minden hallgatónak csak 1 db adatsort kell értékelnie!

Figyelem: a 2x desztillált víz és valamennyi oldat fagyáspontját háromszor kell meghatározni!

A Szalma-Láng-Péter: „Alapvető fizikai kémiai mérések és a kísérleti adatok feldolgozása” című praktikumban szereplő képlet nem pontos, ezért az alábbi egyenlettel számoljanak:

$$w\% = \frac{100}{m_o} \frac{(m_o - m_j)}{\frac{\Delta T_m \cdot 1000}{\Delta T \cdot M_b} + 1}$$

A tömegeket grammban, a moláris tömeget g/mol-ban kell behelyettesíteni. Részletek az **1. mellékletben** találhatóak.

Beadandó eredmények:

- a mérési eredményeket tartalmazó fájlok nevei, az ismeretlenek és az adatsor sorszámai
- a tiszta víz fagyáspontjának megfelelő ellenállások, és átlaguk a három mérésre
- az ismeretlen koncentrációjú karbamid-oldat fagyáspontjának, túlhűlésének megfelelő ellenállások (mindhárom mérésre külön-külön)
- az ismeretlen koncentrációjú karbamid-oldat összetétele tömegszázalékban **Az ismeretlen karbamid-oldat összetételének meghatározásakor minden mérésre külön-külön kell meghatározni az összetételt, majd a három mérésből kapott összetételek átlagát kell megadni végeredményként.**
- az ismert koncentrációjú KCl-oldat fagyáspontjának, túlhűlésének megfelelő ellenállások (mindhárom mérésre külön-külön)
- az ismert koncentrációjú KCl-oldat fagyáspontcsökkenésének nagyságából levonható következtetések
- az ismert koncentrációjú KCl-oldat disszociációfokának kiszámítása, azzal a feltételezéssel, hogy az aktivitási tényezők egységnyiek
- a hígítási sorral kapcsolatos **aktivitási tényező** számításának menetét és a beadandókat a **2. melléklet** tartalmazza

Az elektronikus hőmérő esetén a fagyáspontcsökkenés számítása

$$\Delta T = \frac{R_{\text{víz}} - R_{\text{oldat}}}{\dot{E}}$$

Az egyenletben $R_{\text{víz}}$ a desztillált víz fagyáspontján leolvasott ellenállás értékek átlaga (a három mérésre átlagolva (a három mérésnél kapott átlagok átlaga)), R_{oldat} az oldat fagyáspontján leolvasott ellenállás értékek átlaga az **egyes** mérésekre, \dot{E} a hőmérő érzékenysége ($\Omega/^\circ\text{C}$), míg ΔT a fagyáspontcsökkenés értéke $^\circ\text{C}$ -ban. Az értékelésnél csak az egyensúlyi állapotban észlelt adatokat átlagoljuk. Hasonlóképpen történik a túlhűlés fokának meghatározása is az oldat fagyáspontján mért átlagellenállás és a túlhűlésnél észlelt ellenállás különbségének az érzékenységgel történő elosztásával.

Megjegyzés:

A koncentrációk átszámításához szükség lehet a vizes oldatok sűrűségére is, melyet vegyünk $1,000 \text{ g/cm}^3$ -nek, mivel híg oldatokat mérünk!

Ez a hallgatói kiegészítés néhány kisebb módosítástól eltekintve megegyezik Túri László 2010. évi változatával és Zsély István 2011-2014. évi változataival.

Javító gyakorlatvezető: Bencze László (025-ös szoba)

1. melléklet
A koncentráció számolásához használt egyenlet levezetése

Az oldat koncentrációját tömegszázalékban szeretnénk megkapni:

$$w\% = \frac{m_b}{m_o} \cdot 100 \quad (1)$$

Fejezzük ki az oldott anyag tömegét (m_b) a mért fagyáspontcsökkenés (ΔT), az oldat (m_o) és a kifagyott jég tömegének (m_j) segítségével!

A fagyáspontcsökkenés méréséből: $\Delta T = c_m \Delta T_m$ $c_m = \frac{\Delta T}{\Delta T_m}$ (2)

Az oldat molalitása:

$$c_m = \frac{n_b}{m_{\text{víz}}} = \frac{m_b / M_b}{m_o - m_b - m_j}, \quad (3)$$

ahol n az anyagmennyiséget, M a moláris tömeget jelöli.

Ebből az oldott anyag tömege kifejezhető:

$$c_m(m_o - m_b - m_j) = m_b / M_b \quad (4)$$

$$c_m(m_o - m_j) - c_m m_b = m_b / M_b \quad (5)$$

$$m_b = \frac{c_m(m_o - m_j)}{\frac{1}{M_b} + c_m} \quad (6)$$

A mért fagyáspontcsökkenésből számolt molalitást behelyettesítve és átrendezve:

$$m_b = \frac{\frac{\Delta T}{\Delta T_m}(m_o - m_j)}{\frac{1}{M_b} + \frac{\Delta T}{\Delta T_m}} = \frac{(m_o - m_j)}{\frac{\Delta T_m}{\Delta T} \left(\frac{1}{M_b} + \frac{\Delta T}{\Delta T_m} \right)} = \frac{(m_o - m_j)}{\frac{\Delta T_m}{\Delta T} + 1} \quad (7)$$

Helyettesítsük ezt vissza a kiindulási egyenletünkbe (1. egyenlet):

$$w\% = \frac{m_b}{m_o} \cdot 100 = \frac{100}{m_o} \frac{(m_o - m_j)}{\frac{\Delta T_m}{\Delta T \cdot M_b} + 1} \quad (8)$$

Mivel az egyenletben a számláló és a nevező is tartalmaz tömeg dimenziójú mennyiséget, annak a mértékegysége mindegy, csak a két mennyiségnél a mértékegységnek azonosnak kell lennie. A moláris tömeget viszont kg/mol-ban kell behelyettesíteni. Amennyiben a moláris tömeget g/mol-ban szeretnénk használni, a váltószám (1000) is megjelenik az egyenletben:

$$w\% = \frac{100}{m_o} \frac{(m_o - m_j)}{\frac{\Delta T_m \cdot 1000}{\Delta T \cdot M_b} + 1} \quad (9)$$

2. melléklet

Az aktivitási tényező számítása fagyáspontcsökkenés méréséből

Jelen levezetésben az oldott B anyag molalításban kifejezett koncentrációjára korábban használt jelölést (c_m) m_B -re cseréltük és emiatt a tömegeket a félreértések elkerülése végett t -vel jelöljük.

Induljunk ki abból, hogy a jég-vizes oldat fázisegyensúly esetén

$$\mu_A^j = \mu_A^{sol} \quad (1)$$

azaz az oldattal érintkező jég μ_A^j és az oldatban levő víz μ_A^{sol} kémiai potenciálja egyenlő (az oldószer A-val az oldott anyagot B-vel jelöljük).

A víz kémiai potenciálja az oldatban T hőmérsékleten:

$$\mu_A^{sol} = \mu_A^l + RT \ln a_A \quad (2)$$

A két egyenlet ((1) és (2)) alapján:

$$\mu_A^j = \mu_A^l + RT \ln a_A \quad (3)$$

amit az oldószer aktivitásának logaritmusára rendezve:

$$\ln a_A = (\mu_A^j - \mu_A^l) / RT \quad (4)$$

Az egyenletet hőmérséklet szerint deriválva:

$$d \ln a_A = \frac{\Delta_{olv} H_A}{RT^2} dT \quad (5)$$

Használjuk fel a Gibbs-Duhem összefüggést két komponensre (oldószer, egyféle oldott anyag):

$$x_A d \ln a_A + x_B d \ln a_B = 0 \quad (6)$$

ahol x a móltörtet jelöli.

Kifejezve a (6) egyenletből az oldószer aktivitása logaritmusának változását, azt kapjuk, hogy:

$$d \ln a_A = - \frac{x_B d \ln a_B}{x_A} \quad (7)$$

A (5) és (7) egyenleteket kombinálva azt kapjuk, hogy:

$$- \frac{x_B}{x_A} \frac{d \ln a_B}{dT} = \frac{\Delta_{olv} H_A}{RT^2} \quad (8)$$

Illetve:

$$\frac{d \ln a_B}{dT} = - \frac{x_A}{x_B} \frac{\Delta_{olv} H_A}{RT^2} \quad (9)$$

Az x_A / x_B móltört-arány kifejezhető az oldat molalítása és az oldószer moláris tömege segítségével:

$$\frac{x_A}{x_B} = \frac{1}{m_B M_A} \quad (10)$$

ahol m_B a B oldott anyag molalitása mol/kg oldószer egységben, M_A pedig az A oldószer moláris tömege kg/mol egységben.

Így azt kapjuk, hogy:

$$\frac{d \ln a_B}{dT} = - \frac{1}{m_B M_A} \frac{\Delta_{olv} H_A}{RT^2} \quad (11)$$

Felhasználva, hogy

$$\Delta T_M = \frac{RT_{A,op}^2}{\Delta_{olv} H_A} M_A \quad (12)$$

- ahol ΔT_M a molális fagyáspontcsökkenést (krioszkópos állandót), $T_{A,op}$ pedig a tiszta oldószer (A) fagyáspontját jelöli -,

valamint

$$T_{A,op}^2 \approx TT_{A,op} \approx T^2, \text{ mivel a } \Delta T = T_{A,op} - T \quad (13)$$

a ΔT fagyáspontcsökkenés elhanyagolható T -hez és $T_{A,op}$ -hez képest,

azt kapjuk, hogy:

$$\frac{\Delta_{olv} H_A}{RT^2} \approx \frac{\Delta_{olv} H_A}{RT_{A,op}^2} = \frac{M_A}{\Delta T_M} \quad (14)$$

$$\frac{d \ln a_B}{dT} = - \frac{1}{m_B M_A} \frac{M_A}{\Delta T_M} = - \frac{1}{m_B \Delta T_M} \quad (15)$$

Alkalmazva a $d(T_{A,op} - T) = d\Delta T = -dT$ azonosságot, azt kapjuk, hogy

$$d \ln a_B = \frac{d\Delta T}{m_B \Delta T_M} \quad (16)$$

Definiáljuk a

$$j = 1 - \frac{\Delta T}{m_B \Delta T_M} \quad (17)$$

mennyiséget, amely az ideális (híg) oldattól való eltérést jellemzi (megjegyzés: j értéke az $m_B \rightarrow 0$ határátmenetben nulla)!

Ennek teljes differenciálja:

$$dj = - \left(\frac{d\Delta T}{m_B \Delta T_M} - \frac{\Delta T dm_B}{m_B^2 \Delta T_M} \right) = - \left(\frac{d\Delta T}{m_B \Delta T_M} - \frac{\Delta T}{m_B \Delta T_M} d \ln m_B \right) \quad (18)$$

Átrendezve:

$$\frac{d\Delta T}{m_B \Delta T_M} = \frac{\Delta T}{m_B \Delta T_M} d \ln m_B - dj \quad (19)$$

A (16) és (17) egyenletek felhasználásával:

$$d \ln a_B = (1-j) d \ln m_B - dj = d \ln m_B - j d \ln m_B - dj \quad (20)$$

$$d \ln a_B - d \ln m_B = -j d \ln m_B - dj \quad (21)$$

$$-d \ln \frac{a_B}{m_B} = j d \ln m_B + dj \quad (22)$$

Felhasználva, hogy a baloldalon levő tört éppen a $\gamma_B = a_B \frac{m^\circ}{m_B}$ molalításra vonatkozó aktivitási

tényezőnek és a standard molalitásnak (m°) a hányadosa, azt kapjuk, hogy:

$$-d \ln \gamma_B = j d \ln m_B + dj, \quad (23)$$

mert a standard molalitás konstans (1 mol/kg), így kiesik.

Integrálva az utóbbi egyenletet a tiszta oldószertől az m_B koncentrációjú oldatig:

$$- \int_1^{\gamma_B} d \ln \gamma_B = \int_0^{m_B} j d \ln m_B + \int_0^j dj \quad (24)$$

$$- \ln \gamma_B = \int_0^{m_B} \frac{j}{m_B} dm_B + j \quad (25)$$

Ez utóbbi egyenletet használjuk az aktivitási tényező meghatározására.

A számításhoz szükségünk van pontos koncentrációkra és a hozzájuk tartozó fagyáspontcsökkenésekre. Mivel a mért fagyáspontcsökkenések nem a kiindulási, hanem egy annál kicsit töményebb oldatra vonatkoznak, a betöményedett oldatok koncentrációit is ki kell számolnunk.

A jégkiválás miatt betöményedett oldatok molalitását az oldott anyag tömegéből számíthatjuk ki, mely utóbbit pedig az eredeti oldat tömegszázalékban kifejezett koncentrációjából és az oldat tömegéből kaphatunk meg:

$$t_B = \frac{w_B \% \cdot t_s}{100} \quad (26)$$

ahol $w_B\%$ a B oldott anyag tömegszázalékos koncentrációját, t_B , az oldott anyag tömegét, t_s az oldat tömegét jelöli.

A betöményedett oldat koncentrációja a következőképpen adódik:

$$m'_B = \frac{t_B}{M_B(t_s - t_B - t_j)} \quad (27)$$

ahol m'_B a betöményedett oldat molalitását, t_j pedig a kivált jég tömegét jelenti.

A számítás menete

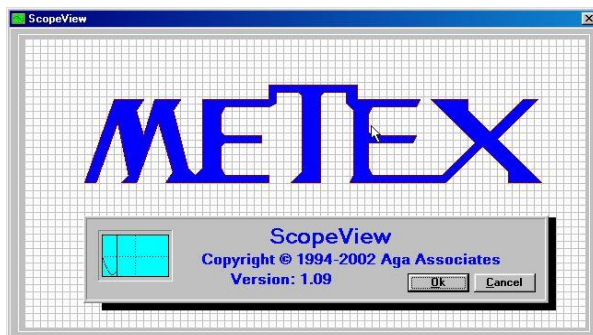
Számítsuk ki a következő mennyiségeket a megadott sorrendben:

- az oldatok relatív koncentrációja
- az oldatok koncentrációja tömegszázalékban
- fagyáspontcsökkenés értékek
- túlhűlés fokának értékei
- az eredeti oldatok molalitásai (a megadott tömegszázalékos összetételből kell számítani)
- az oldott anyag tömegei
- a kifagyott jég tömegei
- a betöményedett oldatok molalitásai
- a j értékek (a mért fagyáspontcsökkenésekkel)
- a j / m_B értékek (a betöményedett oldatok koncentrációival számolva)
- a $\int_0^{m_B} \frac{j}{m_B} dm_B$ integrál értékei
- a „ $-\ln \gamma_B$ ”-értékek
- a „ γ_B ”-értékek

Beadandó a fenti eredményeket összefoglaló táblázat és a kiértékeléshez használt $j / m_B - m_B$ grafikon.

3. melléklet

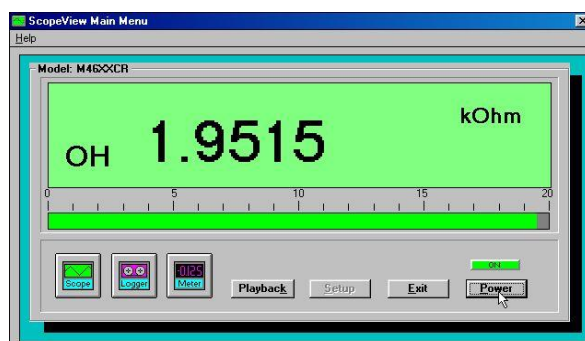
A METEX ScopeView program használata a fagyáspontcsökkenés mérése során



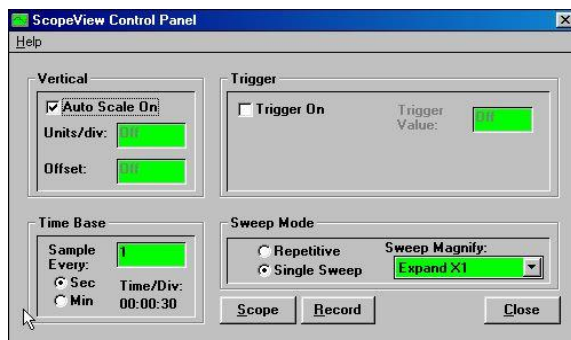
1. Győződjön meg arról, hogy a METEX multiméter be van kapcsolva és a funkcióválasztó tárcsa 2 kOhm méréshatárú ellenállásmérésre van állítva!
2. Indítsa el a ScopeView programot! Rövid ideig egy üdvözlőképernyő jelenik meg, majd a program főmenüjébe (Main Menu) jutunk..



3. Csatlakoztassuk az adatgyűjtő programhoz a mérőműszert a Power gomb megnyomásával!



4. A Scope ikonra kattintva válasszuk ki a Scope üzemmódot! Ekkor megjelenik az üzemmód beállító képernyője:



5. Állítsuk be a programot az alábbiak szerint:

„Vertical” mező:

- az Auto Scale legyen kikapcsolva (az Auto Scale előtt ne legyen pipa)
- Units/div: 0.04
- Offset: 1.5

„Time Base” mező:

- Sample Every 1 Sec,

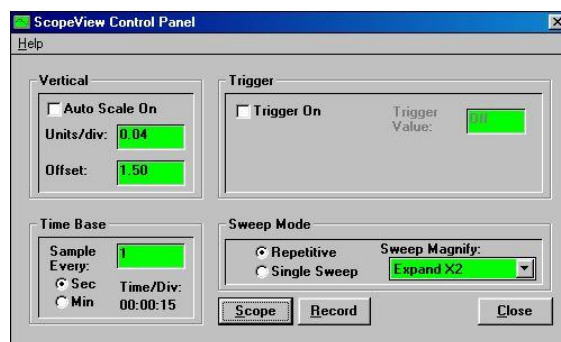
„Trigger” mező:

- a Trigger legyen kikapcsolva (a Trigger On előtt ne legyen pipa)

„Sweep Mode” mező:

- a pásztázás legyen Repetitive
- a Sweep Magnify-t állítsuk Expand X2-re

Ha mindent jól csináltunk, a beállítóképernyő így fog kinézni:



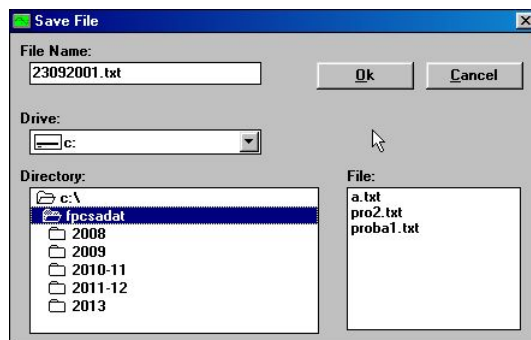
6. Kattintsunk a "Record" gombra, majd állítsuk be az adatgyűjtésre használt fájl nevét a "File Name" mezőben az alábbiak szerint:

(mérőhely száma 1-6)5(hónap 01-12)(nap 01-31)(sorszám 01-99).txt

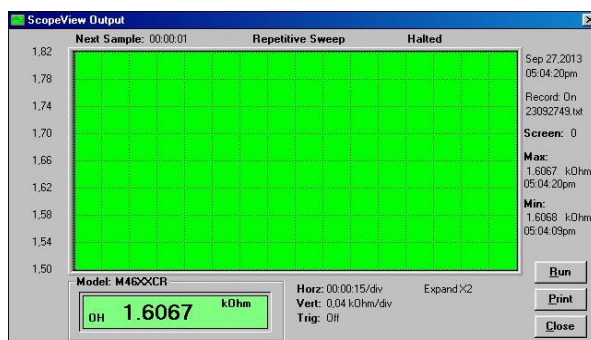
(Az 5-ös szám az évre, 2015-re utal.)

Az első mérés előtt a könyvtárat állítsuk át „C:\FPCSADAT”-ra.

Az „OK” gomb megnyomásával elfogadjuk a beállításokat és visszajutunk az előző ablakhoz.



7. A "Scope" gomb megnyomásával a ScopeView Output nevű grafikus képernyőre jutunk. Itt fog megjelenni a mérésünk eredménye. Az érzékelő ellenállásának pillanatnyi értéke a bal alsó sarokban jelenik meg. Az adatgyűjtést a „Run” gomb megnyomásával indíthatjuk el. Futó adatgyűjtést a Run helyett megjelenő „Stop” gomb megnyomásával állíthatjuk le. A mérés végén nyomjuk le a „Close” gombot. Ezzel nemcsak visszakerülünk a beállító ablakhoz, hanem az adataink is eltárolódnak.



8. Ismételjük az 6-7 pontokat minden egyes fagyasztási kísérlet során!

A ScopeView adatfileok feldolgozása.

Az adatfájlok 20 sor fejléccet tartalmaznak, ezt hagyjuk ki a beolvasásnál! Az első oszlop a fájlban az érzékelő ellenállása kOhm-ban. Az időt nem tartalmazza a file, ezt hozzuk létre az adatfeldolgozás során külön oszlopban (az adatgyűjtés egyenletesen, 1 másodpercenként történt)!