

ΠΕΙΡΑΜΑ 4 ΧΗΜΙΚΗΣ
ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ (ΧΚ4)

Τίτλος Πειράματος:
ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ



ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ



Η **φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού** είναι μια ευρύτατα χρησιμοποιούμενη φυσική μέθοδος με την οποία επιλύουμε διάφορα χημικά προβλήματα. Η επίλυση αυτή στηρίζεται στη μελέτη της απορρόφησης του φωτός (δηλαδή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας) στην περιοχή αυτή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (**υπεριώδες και ορατό**) όταν αυτό διέρχεται διαμέσου μιας ουσίας. Στην παρούσα άσκηση, χρησιμοποιούμε μετρήσεις της έντασης του απορροφούμενου φωτός για να προσδιορίζουμε την άγνωστη συγκέντρωση του διαλύματος μιας έγχρωμης ουσίας. Ειδικότερα, χρησιμοποιούμε τη μεταβολή της συγκέντρωσης συναρτήσει του χρόνου για να μελετήσουμε την κινητική μιας συγκεκριμένης αντίδρασης. Απαραίτητη προϋπόθεση για τη μέθοδο αυτή κινητικής μελέτης είναι ότι θα πρέπει κατά την αντίδραση να επέρχεται μεταβολή του χρώματος, οπότε με την πάροδο του χρόνου μεταβάλλεται (ελαττώνεται ή αυξάνεται) η ένταση του χρώματος του αντιδρώντος μείγματος. Π.χ. μια έγχρωμη ουσία (όπως το πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου που μελετάμε στο παρόν πείραμα) μετατρέπεται σε άχρωμες ουσίες, οπότε κατά την πορεία της αντίδρασης επέρχεται **ελάττωση της έντασης** του χρώματος του διαλύματος.



Η ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ
ΠΟΡΤΟΚΑΛΟΧΡΟΥ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΙΟΥ



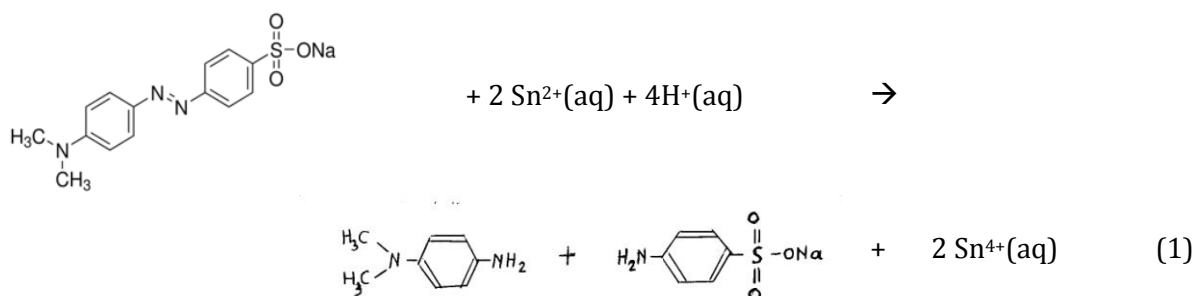
Πορτοκαλόχρουν
του μεθυλίου

Στο πείραμα αυτό θα μελετήσουμε φασματοφωτομετρικώς την αντίδραση αναγωγής του πορτοκαλόχρου του μεθυλίου (methyl orange, MeO) από δισθενή χλωριούχο κασσίτερο (χλωρίδιο του κασσιτέρου [(II), SnCl_2]).

ΕΡΩΤΗΣΗ: Τι αναμένεται να συμβεί όταν το πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου αντιδράσει με μια αναγωγική ουσία;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ: Το αναγωγικό θα καταστρέψει τον αζω-δεσμό, ανάγοντάς τον σε δύο αμινοενώσεις. Επειδή ο αζω-δεσμός είναι υπεύθυνος για το χρώμα της χρωστικής, το αποτέλεσμα θα είναι ο αποχρωματισμός του διαλύματος.

Η στοιχειομετρική εξίσωση της αντίδρασης είναι:



Ο λεπτομερής μηχανισμός της αντίδρασης αυτής είναι πολύπλοκος, ενώ η παρουσία χλωριούχων ιόντων καταλύει την αντίδραση. Για την καταλυόμενη αντίδραση, ο πειραματικός νόμος ταχύτητας γράφεται:

$$-d[\text{MeO}]/dt = k [\text{MeO}] [\text{Sn}^{2+}]^x [\text{Cl}^-]^y \quad (2)$$

όπου $[\text{MeO}]$ η συγκέντρωση του πορτοκαλόχρου του μεθυλίου και x και y εκθέτες που πρέπει να προσδιοριστούν με βάση τα πειραματικά δεδομένα.



ΠΡΟΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ: Πειραματικός νόμος ταχύτητας αντίδρασης, τάξη αντίδρασης, μηχανισμός αντίδρασης. Βασικές αρχές φασματοφωτομετρίας, Νόμος του Beer.



ΣΚΟΠΟΣ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

Να μελετήσουμε φασματοφωτομετρικώς την κινητική της αντίδραση αναγωγής του πορτοκαλόχρου του μεθυλίου (MeO) από δισθενή χλωριούχο κασσίτερο, $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$. Ειδικότερα να προσδιορίσουμε τους εκθέτες x και y της εξίσ. (2), καταλήγοντας έτσι στον πειραματικό νόμο ταχύτητας της αντίδρασης. Περαιτέρω να καταλάβουμε τον μηχανισμό της αντίδρασης.



ΣΥΝΤΟΜΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΑΡΧΗΣ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

Η διαδικασία που ακολουθούμε για τον προσδιορισμό των εκθετών x και y της εξίσ. (2) είναι η ακόλουθη: Όταν οι συγκεντρώσεις του Sn^{2+} και του Cl^- είναι πολύ μεγαλύτερες από τη συγκέντρωση του MeO , αυτές δεν μεταβάλλονται σημαντικά με τον χρόνο, έτσι ώστε να μπορεί να θεωρηθούν πρακτικά σταθερές και να ενσωματωθούν στη σταθερά ταχύτητας k , οπότε η εξίσ. (2) γίνεται:

$$-d[\text{MeO}]/dt = k' [\text{MeO}] \quad (3)$$

Για να προσδιορίσουμε τη νέα σταθερά k' , κατασκευάζουμε το διάγραμμα του φυσικού λογαρίθμου της συγκέντρωσης του MeO ($\ln[\text{MeO}]$) συναρτήσει του χρόνου και παίρνουμε την αρνητική τιμή της κλίσης. Εν συνεχεία, μετρώντας την k' για μια σειρά συγκεντρώσεων, κρατώντας σταθερές τις συγκεντρώσεις των $[\text{H}^+]$ και $[\text{Cl}^-]$, μπορούμε να προσδιορίσουμε τον εκθέτη x από το διάγραμμα του $\log k'$ ως προς τον $\log[\text{Sn}^{2+}]$. Τέλος, μεταβάλλοντας μόνον τη $[\text{Cl}^-]$, προσδιορίζουμε τον εκθέτη y από το διάγραμμα του $\log k'$ ως προς τον $\log[\text{Cl}^-]$.



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΛΕΠΤΟΜΕΡΕΙΕΣ



Το φασματοφωτόμετρο είναι το όργανο με το οποίο μετρούμε το κλάσμα της προσπίπτουσας δέσμης φωτός που διαπερνά ένα δείγμα σε δεδομένο μήκος κύματος του φωτός.

Οι ΟΔΗΓΙΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ του φασματοφωτομομέτρου περιγράφονται παρακάτω.

Τα φάσματα απορρόφησης παρέχουν ποσοτικές ενδείξεις κατά διαφόρους τρόπους. Ένας τρόπος προσδιορίζει την επί τοις εκατόν **διαπερατότητα** T σε δεδομένο μήκος κύματος.

Ισχύει: $T = 100 \times (I/I_0)$. Αν το δείγμα είναι διάλυμα, I_0 είναι η ένταση του φωτός που διαπερνά την κυψελίδα όταν αυτή περιέχει μόνο τον διαλύτη. Ένας άλλος τρόπος μετράει την **απορρόφηση** A , η οποία ορίζεται ως $A = \ln(I_0/I)$. Ένα τελείως διαφανές δείγμα έχει $T = 100\%$, και $A = 0$, ενώ ένα τελείως απορροφούν δείγμα έχει $T = 0\%$.

- Σύμφωνα με τον νόμο του Beer (βλ. Θεωρία του Πειράματος, στο τέλος των σημειώσεων αυτού του πειράματος), η *οπτική πυκνότητα ενός διαλύματος, για δεδομένο πάχος στιβάδας και ορισμένο μήκος κύματος είναι γραμμική συνάρτηση της συγκέντρωσης του διαλύματος*. Κατά συνέπεια, αν η καμπύλη της οπτικής πυκνότητας συναρτήσει της συγκέντρωσης ενός διαλύματος είναι ευθεία γραμμή, τότε η εν διαλύσει ουσία ακολουθεί τον νόμο του Beer. Η καμπύλη αυτή βαθμολογίας (ή **καμπύλη αναφοράς**) μπορεί στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί για τον ποσοτικό προσδιορισμό άγνωστων διαλυμάτων.
- Αν κατασκευάσουμε διάγραμμα της απορρόφησης του φωτός συναρτήσει του μήκους κύματος του φωτός όταν αυτό διέρχεται διαμέσου διαλύματος μιας ουσίας στιβάδας σταθερού πάχους (d) και σταθερής συγκέντρωσης (C), βρίσκουμε ότι για μια τιμή μήκους κύματος (λ_{max}) έχουμε μέγιστο απορρόφησης.



Οι μετρήσεις της έντασης του απορροφούμενου φωτός για την επίλυση των παραπάνω προβλημάτων πρέπει να γίνονται στο λ_{max} ώστε να έχουμε μεγαλύτερη ευαισθησία στις μετρήσεις.



ΟΡΓΑΝΑ, ΣΥΣΚΕΥΕΣ, ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όργανα: Φασματοφωτόμετρο.

Υαλικά και σκεύη: 2 ογκομετρικές φιάλες των 10 mL, σιφώνια.

Αντιδραστήρια: Διάλυμα $\text{MeO } 10^{-4} \text{ M HClO}_4$ 2M, διάλυμα HClO_4 2M, διάλυμα HCl 2M, διάλυμα $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,25M.



ΚΑΝΟΝΕΣ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ

Αποφύγετε επαφών χρησιμοποιούμενων αντιδραστηρίων, και ιδιαίτερα των ισχυρών οξέων υπερχλωρικό και υδροχλωρικό, με στόμα, δέρμα και μάτια. Μη χρησιμοποιείτε σιφώνιο αναρροφώντας με το στόμα – χρησιμοποιείτε γι' αυτό το ειδικό πονάρι. Σε περίπτωση επαφής, ξεπλύνετε αμέσως με άφθονο νερό βρύσης. Σε περίπτωση ατυχήματος να το αναφέρετε αμέσως σε υπεύθυνο του εργαστηρίου.

Απορρίψτε τα χρησιμοποιηθέντα αντιδραστήρια στις ειδικές σημασμένες φιάλες. Θα σας ενημερώσει γι' αυτές το προσωπικό του εργαστηρίου.



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

A. Κατασκευή καμπύλης αναφοράς (καμπύλης μετατροπής απορρόφησης σε συγκέντρωση)

A1. Χρησιμοποιώντας το διάλυμα του MeO 10^{-4} M σε HClO_4 2M, παρασκευάζουμε πέντε διαλύματα, συγκεντρώσεων 1×10^{-4} , $0,5 \times 10^{-4}$, 1×10^{-4} , 1×10^{-5} , $0,5 \times 10^{-5}$, 1×10^{-6} , με διαδοχικές αραιώσεις, χρησιμοποιώντας για τις αραιώσεις διάλυμα HClO_4 2M



Το υπερχλωρικό οξύ, HClO_4 , είναι πολύ ισχυρό οξύ και πολύ οξειδωτικό. Απαιτείται επομένως μεγάλη προσοχή στον χειρισμό του. Εξάλλου, η απόρριψη των διαλυμάτων σας θα γίνεται σε ειδική φιάλη για την οποία θα σας ενημερώσει το προσωπικό του εργαστηρίου.

A2. Μετρούμε την απορρόφηση κάθε διαλύματος στα 515 nm, που είναι το μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης του MeO.

A3. Κατασκευάζουμε το διάγραμμα της απορρόφησης $D = f[\text{MeO}]$, όπου, με βάση το Νόμο του Beer, $D = \epsilon C l$. Συνδέουμε τα σημεία με μια απαλή γραμμή. Η γραμμή αυτή αποτελεί την καμπύλη αναφοράς ή καμπύλη βαθμολόγησης, με τη βοήθεια της οποίας από την απορρόφηση προσδιορίζουμε την αντίστοιχη συγκέντρωση ενός διαλύματος MeO άγνωστης συγκέντρωσης.

B ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΞΑΡΤΗΣΗΣ ΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΑΠΟ ΤΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΤΟΥ Sn^{2+}

B1. Παίρνουμε 10 mL διαλύματος $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,25 M



Αποφεύγουμε κατά το δυνατόν την έκθεση του $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ στον αέρα για να μην οξειδωθεί.

Με το διάλυμα αυτό παρασκευάζουμε αντιδρώντα μείγματα που να περιέχουν συγκεντρώσεις Sn^{2+} από 0,005 έως 0,010M, με σταθερή συγκέντρωση χλωριούχων ιόντων 0,3M, σταθερή συγκέντρωση ιόντων H^+ 2M και σταθερή συγκέντρωση MeO 2×10^{-5} M. Αυτό το πετυχαίνουμε συνδυάζοντας: 2 mL διαλύματος MeO 10^{-4} M σε HClO_4 2M + 1,5 mL διαλύματος HCl 2M + 6,5 mL HClO_4 2M σε βαθμολογημένο κύλινδρο των 10 mL και προσθέτοντας διαφορετικές κάθε φορά ποσότητες του διαλύματος $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,25 M για τις διάφορες δοκιμές ως ακολούθως:

1	0,20 mL	που δίνει. συγκέντρωση	0,005 M Sn^{2+}
2	0,24 mL	που δίνει. συγκέντρωση	0,006 M Sn^{2+}
3	0,28 mL	που δίνει. συγκέντρωση	0,007 M Sn^{2+}
4	0,32 mL	που δίνει. συγκέντρωση	0,008 M Sn^{2+}
5	0,36 mL	που δίνει. συγκέντρωση	0,009 M Sn^{2+}
6	0,40 mL	που δίνει. συγκέντρωση	0,010 M Sn^{2+}

Στην αρχή κάθε δοκιμής ($t = 0$), τοποθετούμε την αντίστοιχη ποσότητα Sn^{2+} στον κύλινδρο. Ανακατεύουμε καλά και τοποθετούμε αμέσως στο φασματοφωτόμετρο. Διαβάζουμε την απορρόφηση κάθε 30 δευτερόλεπτα μέχρι να πάρουμε 30 μετρήσεις.



Πρέπει να μηδενίζουμε το όργανο πριν από κάθε δοκιμή. .

Γ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΞΑΡΤΗΣΗΣ ΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΑΠΟ ΤΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΤΟΥ Cl^-

Η μελέτη αυτή γίνεται κατ' ανάλογο τρόπο με την προηγούμενη, μόνο που τώρα τα αντιδρώντα μείγματα περιέχουν Cl^- με συγκεντρώσεις από 0,1 M έως 0,5 M, ενώ η $[\text{H}^+]$ κρατείται σταθερή σε 2M και η $[\text{MeO}]$ κρατείται σταθερή σε 2×10^{-5} M.

Σε κάθε κύλινδρο των 10 mL τοποθετούμε 2 mL διαλύματος MeO 10^{-4} M σε HClO_4 2M και για τις διαδοχικές δοκιμές προσθέτουμε τις ακόλουθες ποσότητες HCl 2M:

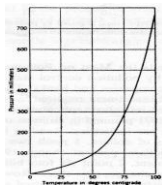
1	0,50 mL	που δίνει. συγκέντρωση	0,10 M Cl^-
2	1,00 mL	που δίνει. συγκέντρωση	0,20 M Cl^-
3	1,50 mL	που δίνει. συγκέντρωση	0,30 M Cl^-
4	2,00 mL	που δίνει. συγκέντρωση	0,40 M Cl^-
5	2,50 mL	που δίνει. συγκέντρωση	0,50 M Cl^-

Αραιώνουμε μέχρι τα 10 mL με HClO_4 2M. Μεταφέρουμε στην κυψελίδα αμέσως αφού προσθέσουμε 0,2 mL SnCl_2 0,25 M και διαβάζουμε την απορρόφηση κάθε 30 δευτερόλεπτα μέχρι να σταματήσει να αλλάζει.



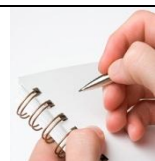
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

Για κάθε μία δοκιμή, προσδιορίζουμε το k' από το διάγραμμα $\ln[\text{MeO}] = f(t)$ και εν συνεχεία:



(ι) Από το διάγραμμα $\log k' = f(\log[\text{Sn}^{2+}])$ προσδιορίζουμε τον εκθέτη x .

(ιι) Από το διάγραμμα $\log k' = f(\log[\text{Cl}^-])$ προσδιορίζουμε τον εκθέτη y .



ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Να καταγράψετε στα δικά σας φύλλα τα αποτελέσματα.



ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Να σημειώσετε στα δικά σας φύλλα παρατηρήσεις, σχόλια και συμπεράσματα.

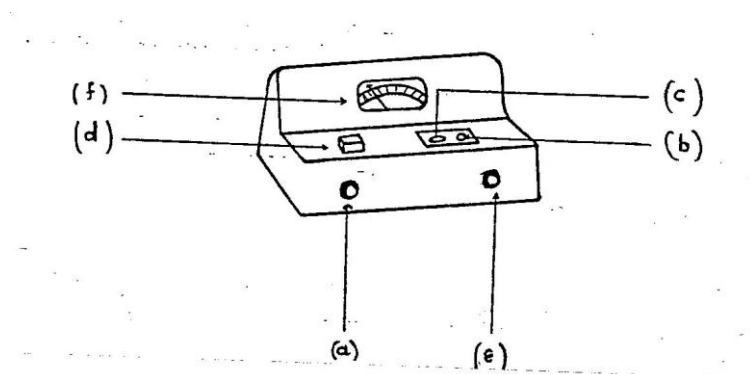


ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

Να απαντήσετε στις ερωτήσεις που δίδονται στο τέλος των σημειώσεων αυτού του πειράματος.

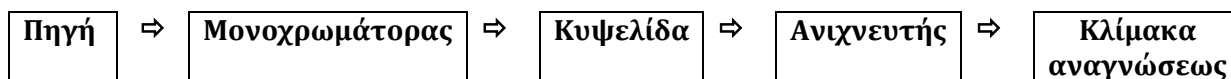
ΟΔΗΓΙΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΟΥ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟΥ

Το φασματοφωτόμετρο που θα χρησιμοποιήσετε είναι ένα μικρό φασματοφωτόμετρο μιας δέσμης που μετράει την απορρόφηση φωτός υγρών δειγμάτων. Λειτουργεί σε μήκη κύματος 375-650 nm. Το Σχήμα 1 αναπαριστά το όργανο και τα εξωτερικά χαρακτηριστικά του.



ΣΧΗΜΑ 1. Σχηματική παράσταση του φασματοφωτομέτρου Spectronic

Το φασματοφωτόμετρο είναι το όργανο με το οποίο μετρούμε το κλάσμα της προσπίπτουσας δέσμης φωτός που διαπερνά ένα δείγμα σε δεδομένο μήκος κύματος του φωτός. Γενικά ένα φασματοφωτόμετρο αποτελείται από πέντε βασικά εξαρτήματα, όπως δείχνει το παρακάτω διάγραμμα:



Μια πηγή φωτός εκπέμπει φως μιας ευρείας κλίμακος μηκών κύματος. Ο μονοχρωμάτορας επιλέγει μια πολύ στενή δέσμη ορισμένου μήκους κύματος και έντασης I_0 και την στέλνει πάνω στο δείγμα. Εκεί ενδεχομένως συμβαίνει απορρόφηση φωτός, το φως δε που εξέρχεται από την κυψελίδα, με ένταση I μικρότερη της I_0 , ανιχνεύεται από τον ανιχνευτή.

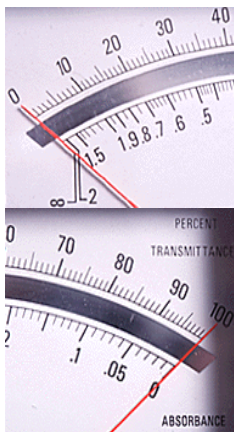


Οδηγίες Λειτουργίας



1) Ανοίγουμε το όργανο με τον διακόπτη (a) και το αφήνουμε 10 λεπτά για να αποκτήσει την κανονική θερμοκρασία λειτουργίας του. Με τον ίδιο διακόπτη (a) ρυθμίζουμε το μηδέν της διαπερατότητας πάνω στην κλίμακα (f).

2) Με τον διακόπτη (b) επιλέγουμε το επιθυμητό μήκος κύματος πάνω στην κλίμακα (c).



3) Με άδειο και κλειστό το διαμέρισμα του δείγματος, και με τη βοήθεια του διακόπτη (e), ρυθμίζουμε διαπερατότητα $T=0\%$ πάνω στην κλίμακα (φ).

4) Για να βαθμολογήσουμε το όργανο, γεμίζουμε την κυψελίδα μέχρι τη χαραγή της με καθαρό διαλύτη (διάλυμα HClO_4 2M) και την τοποθετούμε στον υποδοχέα (d). Με τη βοήθεια του διακόπτη (e), ρυθμίζουμε διαπερατότητα 100% πάνω στην κλίμακα (φ).

5) Για να πάρουμε μέτρηση, γεμίζουμε μια δεύτερη κυψελίδα μέχρι τη χαραγή της με το δείγμα μας, την τοποθετούμε στον υποδοχέα (d) και διαβάζουμε την ένδειξη στην κλίμακα (f).

6) Μπορούμε να επαναλάβουμε την ίδια διαδικασία σε άλλα μήκη κύματος.



ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

Ο βαθύτερος σκοπός αυτής, όπως και κάθε κινητικής μελέτης είναι να καταλάβουμε τον μηχανισμό της αντίδρασης. Στην περίπτωση μας, ο μηχανισμός πρέπει να περιλαμβάνει σύγκρουση μεταξύ ενός μορίου MeO και ενός συμπλόκου του Sn^{2+} . Το γεγονός ότι το MeO δεν αντιδρά

πολύ γρήγορα με το Sn^{2+} απουσία Cl^- επιβεβαιώνει ότι το ενδιάμεσο στάδιο δεν περιλαμβάνει απλώς MeO και Sn^{2+} , αλλά περιλαμβάνει κάποιο σύμπλοκο Sn^{2+} και Cl^- . Η φύση αυτού του συμπλόκου μπορεί να προταθεί με βάση τις τιμές των εκθετών x και y που προσδιορίζουμε με βάση τα πειραματικά δεδομένα αυτού του πειράματος.

Περισσότερα για τη φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού

Η απορρόφηση από μια ουσία του φωτός στην **υπεριώδη και ορατή** περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος οφείλεται σε **διεγέρσεις** των ηλεκτρονίων *σθένους του μορίου της ουσίας*, τα οποία μεταπίπτουν σε διαφορετική ηλεκτρονιακή κατάσταση (από δεσμική σε αντιδεσμική κατάσταση και αντιστρόφως), χωρίς όμως να επέρχεται και αλλαγή της ηλεκτρονιακής στιβάδας τους.

Από μετρήσεις της έντασης του απορροφούμενου φωτός μπορούμε να διαπιστώσουμε την ύπαρξη μιας χρωμοφόρου ομάδας ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{N}=\text{O}$, $\text{N}=\text{N}$ κ.λπ.) ή να βρούμε τον εμπειρικό τύπο ενός συμπλόκου. Μπορούμε επίσης να προσδιορίσουμε τον βαθμό ηλεκτρολυτικής διάστασης/βαθμό ιοντισμού των ασθενών ηλεκτρολυτών, την άγνωστη συγκέντρωση του διαλύματος μιας έγχρωμης ουσίας και, όπως κάνουμε στην άσκηση αυτή, να μελετήσουμε την κινητική μιας αντίδρασης.

ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ BEER

Η μαθηματική έκφραση του νόμου αυτού είναι:

$$I = I_0 10^{-\epsilon C d} \quad (1)$$

όπου I είναι η ένταση του διερχόμενου και I_0 η ένταση του προσπίπτοντος μονοχρωματικού φωτός σε διάλυμα συγκέντρωσης C. d είναι το πάχος της στιβάδας του διαλύματος. Η σταθερά ϵ για ορισμένο μήκος κύματος λέγεται **μοριακός συντελεστής απόσβεσης**.

Με λογαρίθμηση της σχέσης (1) παίρνουμε:

$$-\log(I/I_0) = \epsilon C d \quad (2)$$

Το πηλίκο I/I_0 ονομάζεται **διαπερατότητα** (συνήθως εκφράζεται επί τοις %) και συμβολίζεται με T, ενώ ο λογάριθμος του αντιστρόφου της διαπερατότητας $[-\log(I/I_0)]$ ονομάζεται **οπτική πυκνότητα** ή **απορροφητικότητα** και συμβολίζεται με D. Συνεπώς η σχέση (2) γίνεται:

$$D = \epsilon C d \quad (3)$$

Από τη σχέση (3) φαίνεται ότι

η οπτική πυκνότητα ενός διαλύματος, για δεδομένο πάχος στιβάδας και ορισμένο μήκος κύματος είναι γραμμική συνάρτηση της συγκέντρωσης του διαλύματος.

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ: Το πείραμα αυτό έχει συνταχθεί από την Α. Μυλωνά-Κοσμά και προέρχεται από το βιβλίο *Εργαστηριακή Φυσικοχημεία* του Κ. Ν. Πολυδωρόπουλου, Β' Έκδοση, σσ. 458α-458ε. Η παρούσα δομή διαμορφώθηκε από τον Γ. Τσαπαρλή, ο οποίος έκανε και άλλες αλλαγές και προσθήκες..

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Κ. Ν. Πολυδωρόπουλος, *Εργαστηριακή Φυσικοχημεία*, Β' Έκδοση, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 1987-88: σσ. 402-409, & Άσκηση 8α, σσ. 302-313.

F. R. Duke , N. C. Peterson (1959). The Sn(II) Reduction of Methyl Orange. *J. Phys. Chem.*, 1959, 63 (12), pp 2076–2077. DOI: 10.1021/j150582a033

Επίσης μπορείτε να κάνετε αναζήτηση στο Google:

methyl orange, reduction of methyl organge, spectrophotometry, Beer law

A STRUCTURE PROPOSAL FOR $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$

By P. A. AGRON AND R. D. ELLISON

Chemistry Division, Oak Ridge National Laboratory,¹
Oak Ridge, Tennessee

Received June 18, 1959

A structure for one of the binary phase compounds occurring in the NaF-ZrF_4 system² is proposed. Powder diffraction³ data of samples crystallized from melts of the composition 50 mole % NaF -50 mole % ZrF_4 have indicated that these crystals are isomorphous with crystals of NaUF_4 . The latter were found by Zachariasen and reported by Katz and Rabinowitch⁴ to be rhombohedral with space group $R\bar{3}-(C^2_3)$ and 6 molecules per unit cell. The metal ions are in the sixfold general positions (f): $\pm (XYZ)$; (ZXY) ; (YZX) with the parameters

	X	Y	Z
U	3/13	1/13	9/13
Na	6/13	2/13	5/13

Density measurements made on the single solid phase produced from large melts of slightly different compositions, namely, 52 mole % NaF -48 mole % ZrF_4 and 53 mole % NaF -47 mole % ZrF_4 , indicate the existence of a stoichiometry different from NaZrF_6 . The densities observed are

52 mole % NaF : 4.14 ± 0.03 g./cc.53 mole % NaF : 4.11 ± 0.01 g./cc.⁵

while the calculated density for NaZrF_6 is 4.01 g./cc. The unit cell volumes of the solids crystallized from melts of compositions in the region 50 mole % NaF to 53.8 mole % NaF differ by less than 0.5%. In order to satisfy the requirements of a greater density with a greater amount of the lighter component in a substantially constant volume, it is necessary to assume the addition of an NaF molecule to the unit cell, rather than the substitution of a lighter sodium for a zirconium ion with the accompanying fluorine vacancies even further reducing the density. It is significant that the additional Na^+ cation could fit into the vacant special position, (000), without changing the space group. This would yield a unit cell of the stoichiometric composition $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ ($7\text{NaF} \cdot 6\text{ZrF}_4$) with a calculated density of 4.16 g./cc., in reasonable agreement with the above measured values.

Single crystals obtained from melts of the 53 mole % NaF composition have become available. Diffraction patterns obtained by using film techniques on the Buerger precession and the Weissenberg cameras have confirmed that the space group $R\bar{3}$ is still possible for this composition. It is hoped that further measurements of the diffracted intensities using counting techniques will yield the fluorine positions, as well as confirm the suggested position (000) for the added Na^+ .

(1) Work performed for the U. S. Atomic Energy Commission at the Oak Ridge National Laboratory, operated by the Union Carbide Corporation, Oak Ridge, Tennessee.

(2) C. J. Barton, W. R. Grimes, H. Insley, R. E. Moore and R. E. Thoma, *This Journal*, **62**, 665 (1958).

(3) P. A. Agron and M. A. Bredig, *ORNL-1739*, 47, 1954.

(4) J. J. Katz and E. Rabinowitch, "The Chemistry of Uranium," McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, N. Y., 1951, p. 379.

(5) S. I. Cohen, Oak Ridge National Laboratory, personal communication.

In the course of this study, an accurate cell size for this compound was obtained. To refine the accuracy of the cell size measurement, two Debye-Scherrer patterns were taken, using $\text{Cr-K}\alpha$ radiation. The samples were prepared by grinding several of the above mentioned single crystals. These patterns were measured with a steel scale and vernier and corrections were made for film shrinkage and sample absorption. All clearly resolved and unambiguously indexed reflections in the range $18^\circ < 2\theta < 142^\circ$ were used to obtain a least squares fit of the cell size to the data by a method described elsewhere.⁶ The refined hexagonal cell size was found to be

$$a = 13.802 \pm 0.002 \text{ \AA.}$$

$$c = 9.420 \pm 0.001 \text{ \AA.}$$

The corresponding rhombohedral unit cell is

$$a = 8.565 \text{ \AA., } \alpha = 107^\circ 21'$$

(6) W. R. Busing and H. A. Levy, *Acta Cryst.*, **11**, 798 (1958).

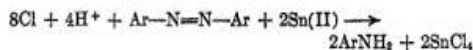
THE TIN(II) REDUCTION OF METHYL ORANGE¹

By F. R. DUKE AND N. C. PETERSON

Institute for Atomic Research and Department of Chemistry, Iowa State University, Ames, Iowa

Received June 23, 1959

The possibility that one particular Sn(II) chloride complex might have high reactivity relative to others led to this kinetic study of the reduction of an azo compound to the amine



The rates of reduction of a number of such compounds were measured by Goldschmidt and Braanaas,² who reported a variable order in chloride ion, first order in azo compound and first order in Sn(II) . The recent equilibrium data for the Sn(II) chloride complexes³ allow a more precise interpretation of the mechanism of the reaction relative to the role played by the chloride. The reduction of methyl orange was found to proceed at a convenient rate and, thus, was selected for study.

Experimental

Sn(II) perchlorate was prepared by dissolving A.C.S. reagent grade Sn(II) chloride in 2 *N* HClO_4 and passing the solution through a column of Dowex 50 exchange resin in the acid form, followed by an elution with 2.0 *M* perchloric acid. Chloride ion was shown to be absent from the solution.

Commercial methyl orange was recrystallized twice from water and dried in a desiccator over anhydrous calcium sulfate. Perchloric and hydrochloric acid solutions were prepared by diluting the concentrated reagents to 2.00 *M* with water distilled from alkaline permanganate.

A model 6A Coleman Junior Spectrophotometer was used to follow absorbancy for all rate measurements, with Pyrex 1 cm. cells.

(1) Contribution No. 768. Work was performed in the Ames Laboratory of the U. S. Atomic Energy Commission and Department of Chemistry at Iowa State University.

(2) H. Goldschmidt and A. Braanaas, *Z. physik. Chem.*, **96**, 180 (1920).

(3) C. E. Vanderzee and D. E. Rhodes, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3552 (1952).



ΠΕΙΡΑΜΑ ΧΚ4 ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

1. Να γράψεις την αντίδραση που θα μελετήσεις κινητικά στην άσκηση αυτή.
2. Να γράψεις την μορφή που έχει ο νόμος ταχύτητας για την καταλυόμενη από ιόντα χλωρίου αντίδραση. Οι εκθέτες και η σταθερά ταχύτητας θα είναι άγνωστοι.
3. Για ποιο λόγο εισάγουμε την σταθερά $k' = k (\text{MeO})^x (\text{Cl}^-)^y$;
4. Πώς θα προσδιορίσεις την σταθερά $k' = k (\text{MeO})^x (\text{Cl}^-)^y$ και εν συνεχεία τους εκθέτες x και y ;
- 5.* Να ολοκληρώσεις την εξίσ. $-d(\text{MeO}) / dt = k' (\text{MeO})$ και να υπολογίσεις την σταθερά ολοκλήρωσης. Από την ολοκληρωμένη εξίσωση, να επιβεβαιώσεις τον τρόπο υπολογισμού του k' .
- 6.* Από την σχέση $k' = k (\text{MeO})^x (\text{Cl}^-)^y$, να επιβεβαιώσεις τον τρόπο υπολογισμού των x και y .
7. Ποια υπόθεση κάνουμε για τον μηχανισμό της αντίδρασης ;
8. Να γράψεις τον νόμο του *Beer*, που συνδέει την συγκέντρωση με την απορρόφηση, υπό εκθετική και υπό λογαριθμική μορφή. Να εξηγήσεις τα διάφορα σύμβολα.
9. Πώς ορίζεται η *επί τοις εκατό διαπερατότητα T* σε κάποιο μήκος κύματος. Πώς ορίζεται η *απορρόφηση A* ; Ποιες τιμές παίρνουν τα T και A για ένα *τελείως διαφανές* δείγμα και ένα *τελείως αδιαφανές* (τελείως απορροφούν) δείγμα ; (ΣΗΜΕΙΩΣΗ. Να μελετήσεις τα σχετικά με την « αρχή λειτουργίας του φασματοφωτομέτρου» στο εργαστηριακό βιβλίο.)