

Modern Fizika Laboratórium
Fizika és Matematika BSc

11. Spektroszkópia

Mérést végezték:

Bodó Ágnes
Márkus Bence Gábor

Kedd délelőtti csoport

Mérés ideje: 02/28/2012
Beadás ideje: 03/05/2012

Érdemjegy:

1. A mérés rövid leírása

Mérésünk célja egy vas-ammónium-szulfát ($\text{FeNH}_4(\text{SO}_2)_2$) és szalicilsavból (2-hidroxi-benzoé-sav) készített komplex oldat egyensúlyi állandójának meghatározása volt. Továbbá meg kellett határozni az oldat dekadikus moláris abszorpciós koefficiensét (extinció állandóját) a legnagyobb elnyelést adó keveredési aránynál (5:5). Vizsgálunk kellett az oldat egyensúlyi állandójának hőmérsékletfüggését is 15 – 60 °C-os tartományban. Ezeken felül a meg kellett válaszolnunk a laboráns által kiadott, a honlapon beugró feladatként szereplő kérdések közül hármat.

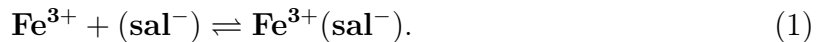
2. Méréshez használt eszközök

- Referencia HCl oldat
- Különböző keverési arányú oldatok
- Pipetta
- Shimadzu UV-VIS-2101 PC spektrométer
- Mérőszoftver
- GnuPlot és Origin szoftverek a kiértékeléshez

3. Rövid elméleti összefoglaló

3.1. Egyensúlyi állandó meghatározása

Mikor a vas és szalicil oldatokat összeöntjük, az alábbi egyensúlyi reakció megy végbe:



Mivel a reakció egyensúlyra vezet, ezért ekkor az asszociációs (k_1) és disszociációs (k_2) ráta megegyezik:

$$\frac{[\text{komplex}]}{[\text{Fe}][\text{sal}]} = \frac{k_1}{k_2} = K, \quad (2)$$

ahol K a reakció egyensúlyi állandója. Görbeillesztés megkönnyítése érdekében jelölje x a vas, y a szalicil, z a komplex koncentrációját. Ekkor K az alábbi alakban írható fel:

$$K = \frac{z}{(x-z)(y-z)}. \quad (3)$$

Az abszorpciós csúcsot jellemezhetjük a Lambert–Beer-törvény segítségével:

$$I = I_0 10^{-\epsilon lc}, \quad (4)$$

$$a_* = -\lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon lc, \quad (5)$$

ahol I_0 és I a beeső és az áteresztett fény intenzitása, ε a dekadikus moláris abszorpciós koefficiens (extinció állandó), l az optikai úthossz, c a komplex koncentrációja és a_* az abszorpciós csúcs nagysága. Ekkor a_* és z között fenn áll az alábbi arányosság:

$$a_* \sim z = K(x - z)(y - z). \quad (6)$$

K ezekből görbeillesztéssel kapható. Ennek menetét lásd az [1] könyvben.

3.2. Hőmérsékletfüggés termodinamikai alapjai

Ha a reakcióállandó hőmérsékletfüggése ismert, akkor a reakcióhő a van't Hoff-összefüggés ismeretében meghatározható:

$$\frac{\partial}{\partial T} \log \frac{K}{c_0} \Big|_p = \frac{Q}{k_B T^2}, \quad (7)$$

ahol $c_0 = x + y$, Q a fejlődő hő, \log az \ln jelöléssel ekvivalens. Az összefüggés levezethető a Gibbs-potenciál fundamentális egyenletéből:

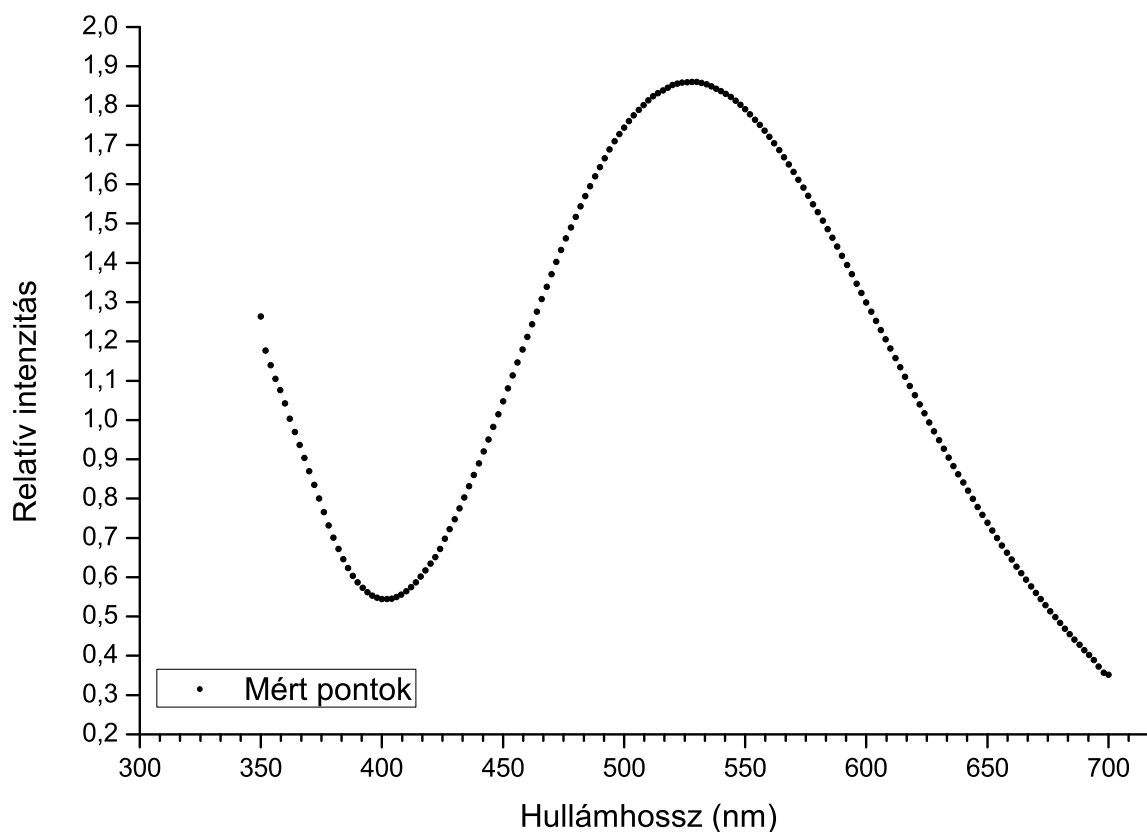
$$G = U - TS + pV.$$

Egyensúlyban teljesül, hogy $\Delta G = 0$.

4. Mérési eredmények

4.1. Kalibráció

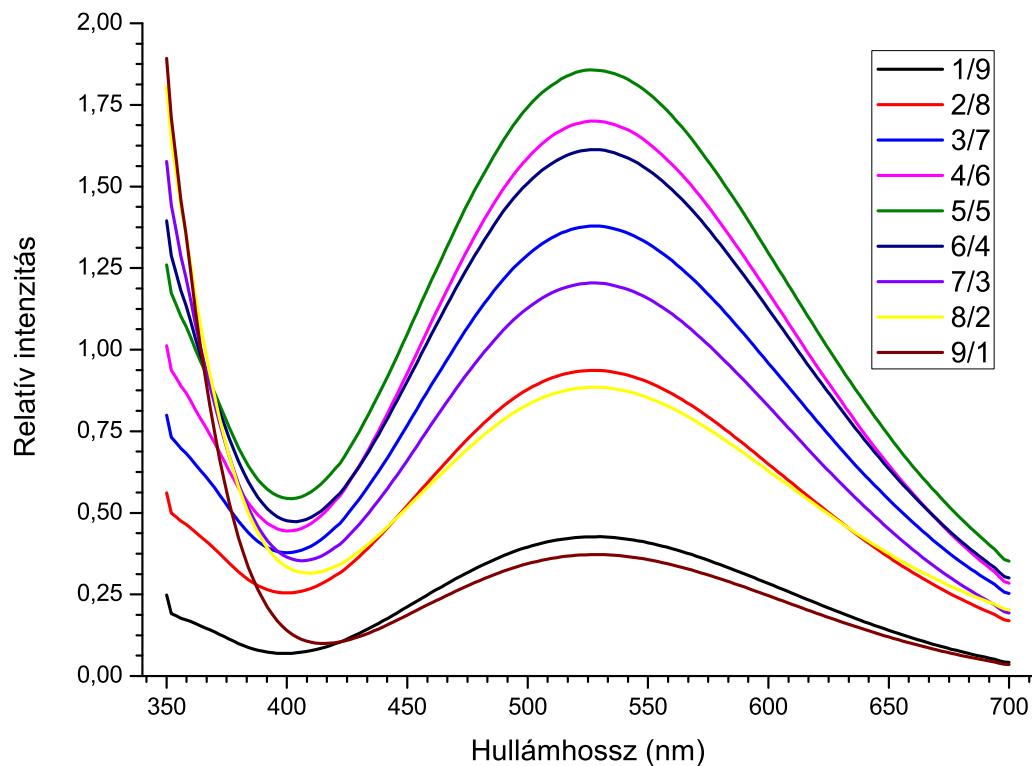
Először fel kellett vennünk a referencia-vonalat a spektrométerrel, ami azt jelentette, hogy mindkét tégelybe ugyanazt a sósav oldatot öntöttünk. Ilyen módon végigpásztáztuk a mérhető spektrumot. A görbén a két csúcs közül csak az egyik esik a mérhető tartományba, így ezt vizsgáltuk a továbbiakban.



1. ábra. Referencia görbe

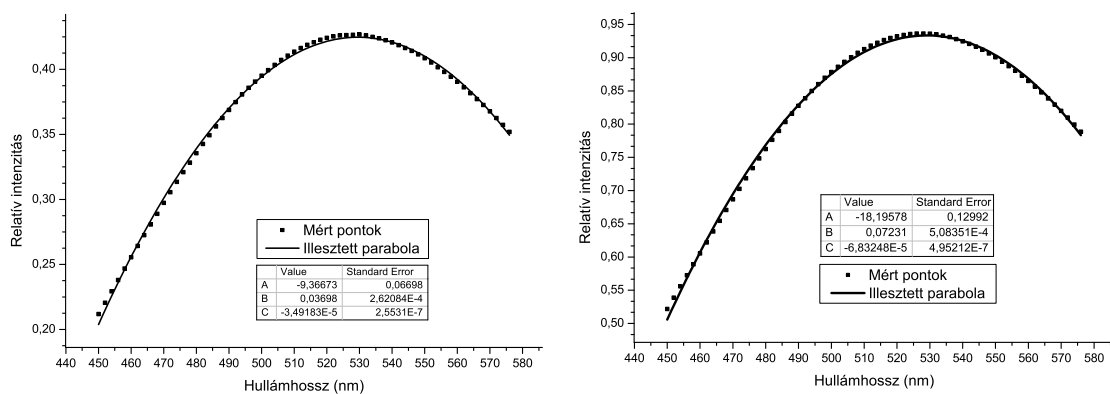
4.2. Különböző keverési oldatok abszorpciós spektrumai

1:9 – 9:1-es vas-szalicil keverési arányokat mértünk a mérés során, majd megkerestük a_* értékét. A mért grafikonok:

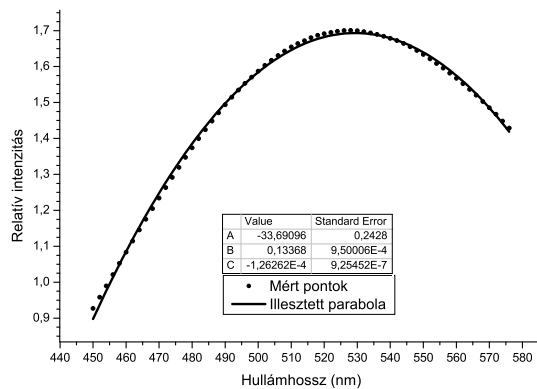
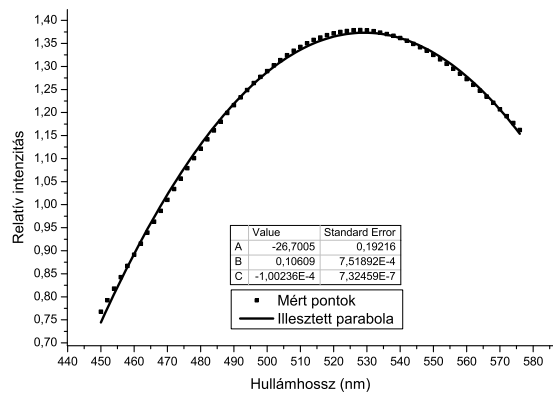


2. ábra. Mért oldatok grafikonjai

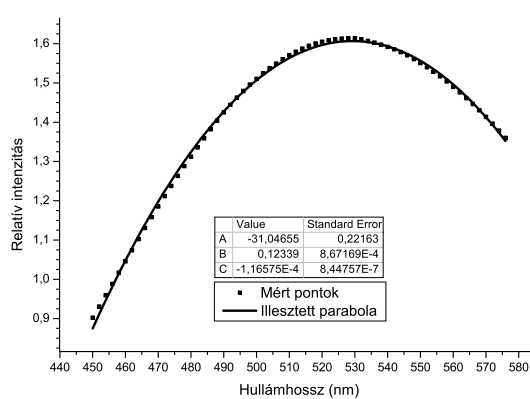
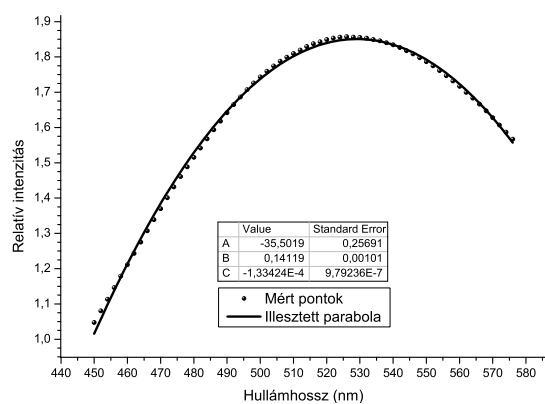
A maximumokat úgy kapjuk, hogy a mért görbére $A + Bx + Cx^2$ egyenletű parabolát illesztettünk a 450 – 576 nm tartományon, majd ennek a maximumát deriválással határoztuk meg: $\lambda_{\max} = -\frac{B}{2C}$. Az illesztett görbék:



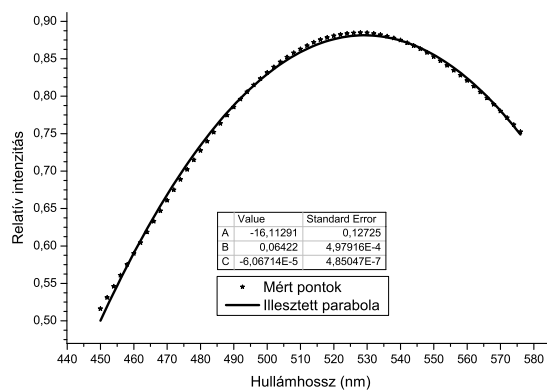
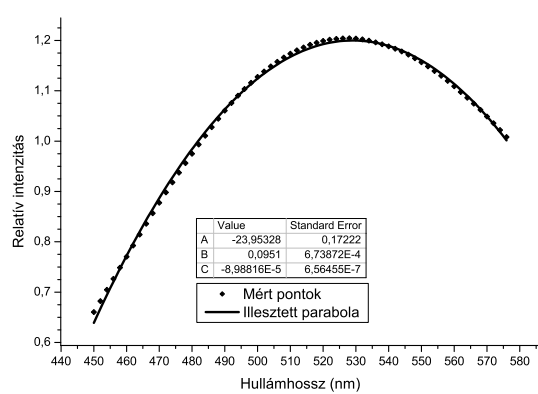
3. ábra. 1:9–2:8 keverési arányok



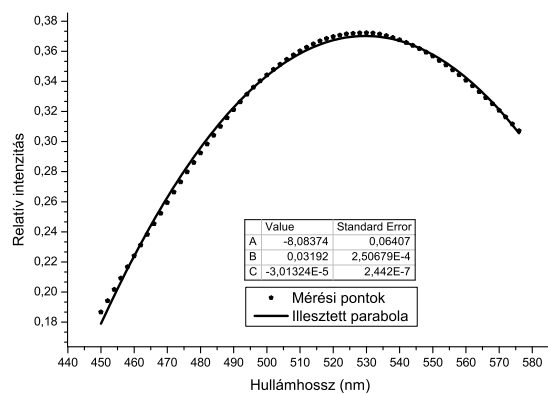
4. ábra. 3:7–4:6 keverési arányok



5. ábra. 5:5–6:4 keverési arányok



6. ábra. 7:3–8:2 keverési arányok



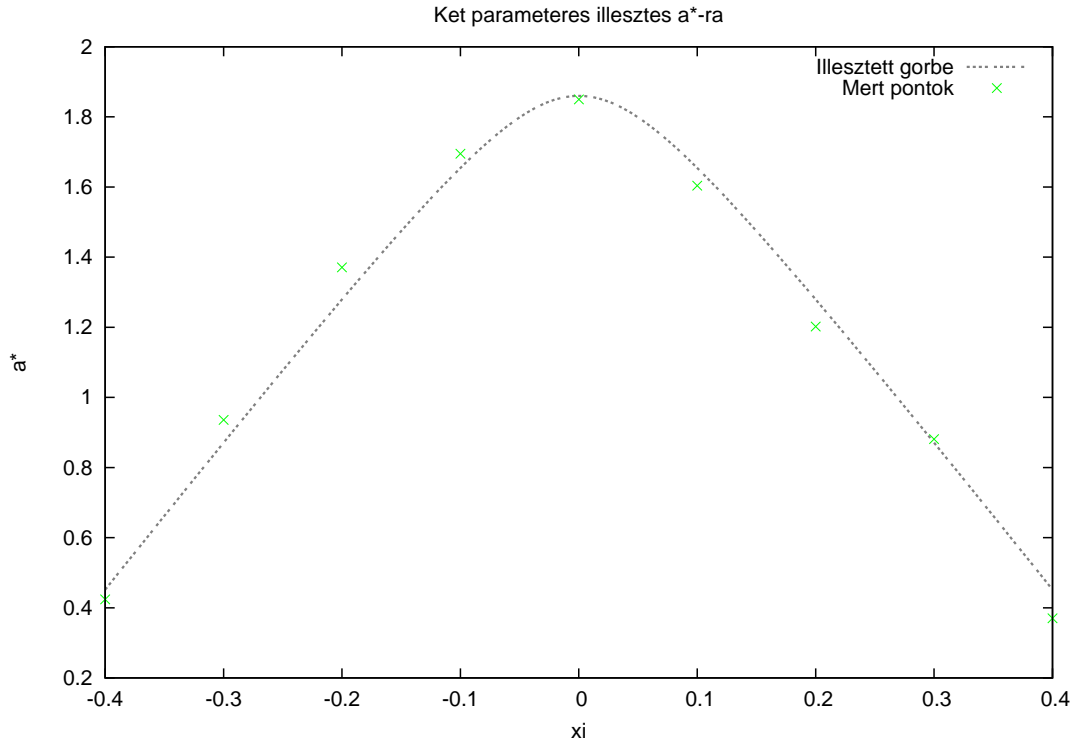
7. ábra. 9:1 keverési arány

Ezt követően kiszámítottuk a ξ keverési arányokat, majd erre parabolát illesztünk. A mért és számolt adatokat az alábbi táblázat foglalja össze:

Fe – sal arány	ξ	λ_{\max} (nm)	a_*
1:9	-0.4	529.52	0.424
2:8	-0.3	529.16	0.936
3:7	-0.2	529.20	1.371
4:6	-0.1	529.38	1.695
5:5	0	529.10	1.850
6:4	0.1	529.23	1.604
7:3	0.2	529.03	1.202
8:2	0.3	529.24	0.881
9:1	0.4	529.66	0.370

ahol a_* relatív hibája mindenhol 10^{-2} nagyságrendű.

Az a_* pontokra illesztett grafikon:



8. ábra. Két paraméteres görbe az a_* pontokra

Az illesztett görbe egyenlete:

$$f(x) = C \left(k - \sqrt{k^2 - 1 + 4x^2} \right). \quad (8)$$

Az illesztési paraméterek:

$$C = 2.151 \pm 0.053, \quad (9)$$

$$k = 1.026 \pm 0.017. \quad (10)$$

Ezekből már az alábbi módon megkapjuk az egyensúlyi állandót:

$$k = \frac{1 + \kappa}{\kappa}, \quad (11)$$

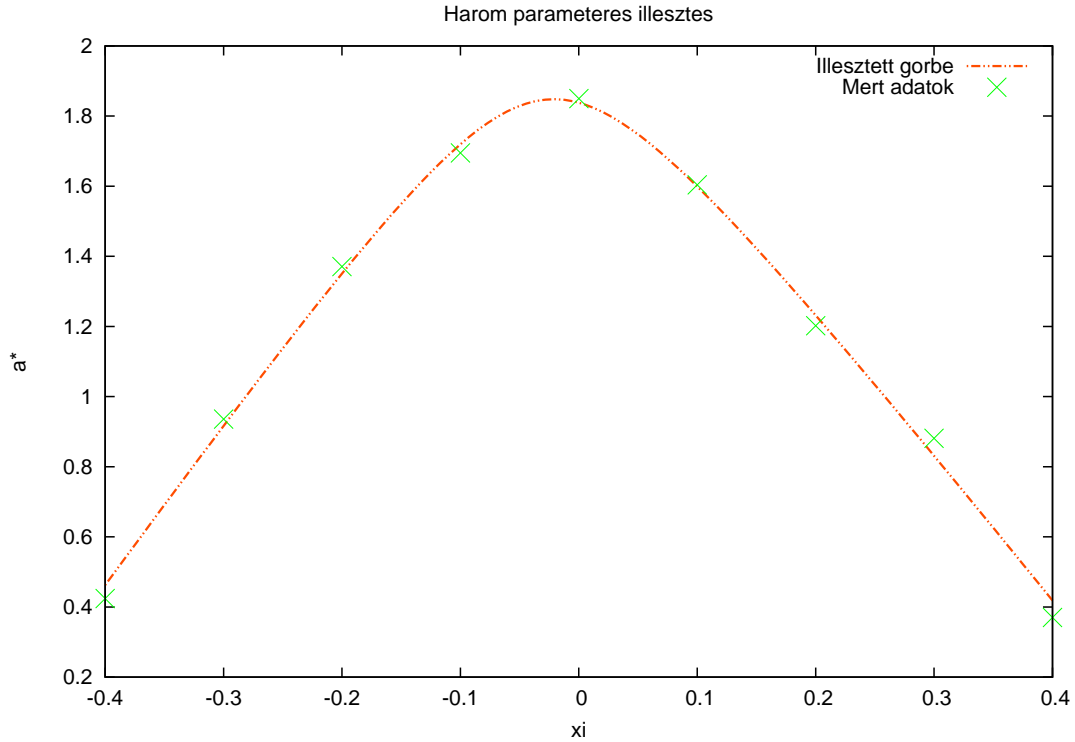
$$K = \frac{\kappa}{c_0} = \frac{1}{(k - 1)(x + y)} = 15.337 \pm 9.903 \frac{\text{dm}^3}{\text{mM}}. \quad (12)$$

Ahol $c_0 = x + y = 2.5 \text{ mM}$ adottak voltak. Mivel ennek a hibáját nem ismerjük, így K hibáját a következő módon számíthatjuk:

$$\Delta K = K \left| \frac{\Delta k}{k - 1} \right| = 9.903 \frac{\text{dm}^3}{\text{mM}}, \quad (13)$$

a közvetett hibaszámításra vonatkozó parciális deriváltakat tartalmazó formula alapján.

Látható, hogy a számolt K és annak hibája összemérhető, így azt kell feltételeznünk, hogy a két oldat töménysége nem volt azonos. Ebben az esetben háromparaméteres görbét kell illesztenünk a $\xi(a_*)$ görbére. Az illesztés menetét lásd az [1] könyvben.



9. ábra. Három paraméteres görbe az a_* pontokra

Az illesztett görbe paramétereit:

$$k = 49.242 \pm 21.810, \quad (14)$$

$$d = 1.108 \pm 0.032, \quad (15)$$

$$a = 4.278 \pm 0.138. \quad (16)$$

Látható, hogy mivel d paraméter értéke nem pontosan 1, így a két oldat tényleg nem volt ekvimoláris. Jelen esetben az egyensúlyi állandó:

$$k = \kappa, \quad (17)$$

$$K = \frac{\kappa}{c_0}, \quad (18)$$

$$K = \frac{k}{c_0} = 19.697 \pm 8.724 \frac{\text{dm}^3}{\text{mM}}. \quad (19)$$

Ahol a hibát az alábbi módon számoltuk:

$$\Delta K = K \left| \frac{\Delta k}{k} \right| = 8.724 \frac{\text{dm}^3}{\text{mM}}. \quad (20)$$

4.3. Dekadikus moláris abszorpciós koefficiens (extinkciós állandó) meghatározása

Az abszorbancia definíciójának segítségével az extinkciós állandó meghatározható:

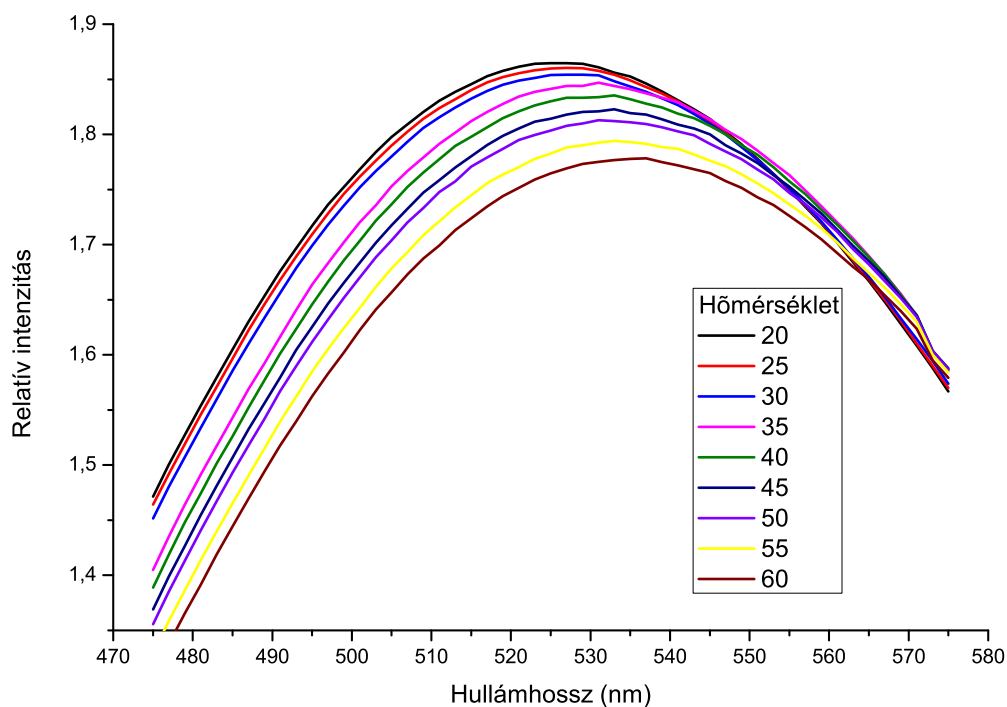
$$\varepsilon = \frac{a}{c_0 l}. \quad (21)$$

Esetünkben $l = 1$ cm-nek adódott, így:

$$\varepsilon = 1.711 \pm 0.055 \frac{\text{dm}^3}{\text{mM} \cdot \text{cm}}. \quad (22)$$

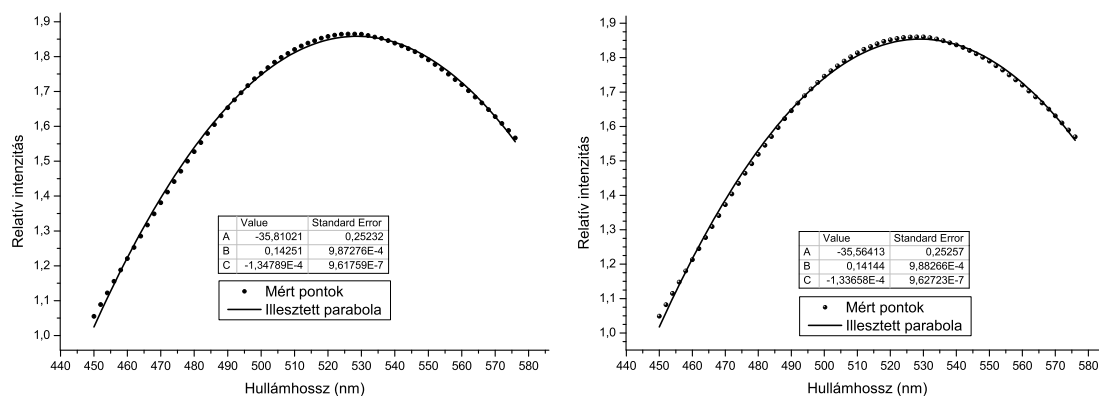
4.4. Reakcióállandó hőmérsékletfüggése

Ennél a résznél az 5:5 arányú oldatot használtuk és 20 °C-tól 60 °C-ig mértünk, 5 °C-os lépésekben:

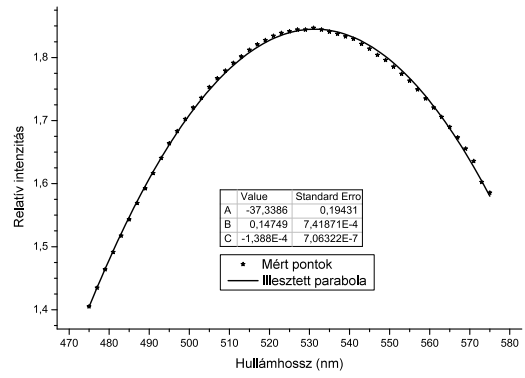
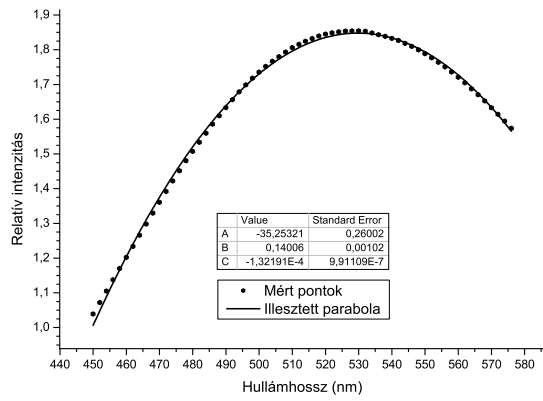


10. ábra. 20 – 25 °C-os mérések

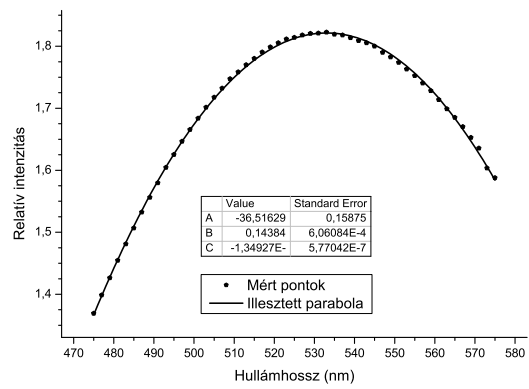
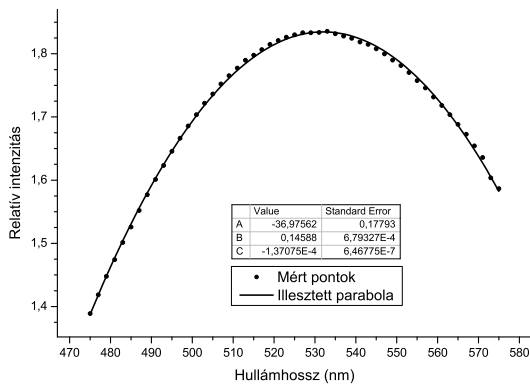
Az így felvett görbéknek ismét meghatároztuk a maximális abszorpcióját (a már fentebb leírt módon):



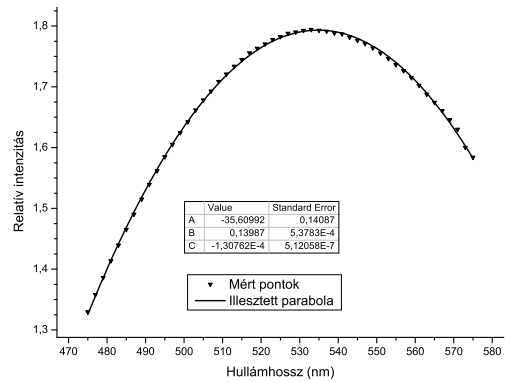
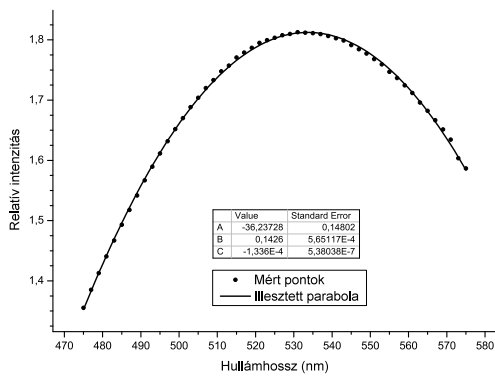
11. ábra. 20 – 25 °C-os mérések



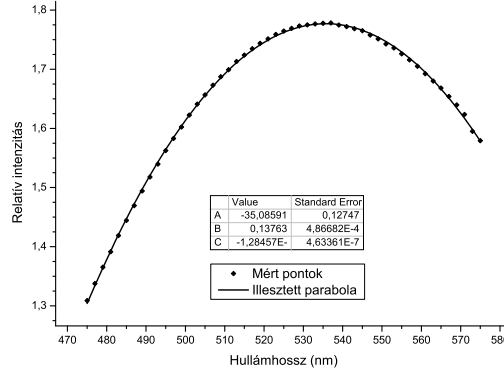
12. ábra. 30 – 35 °C-os mérések



13. ábra. 40 – 45 °C-os mérések



14. ábra. 50 – 55 °C-os mérések



15. ábra. 60 °C-os mérés

z kiszámítását az alábbi módon végeztük:

$$z = \frac{c_0 a_*}{a}. \quad (23)$$

Itt a paraméter az előző mérés eredményéből származik. K számításánál figyelembe vettük, hogy az oldat nem ekvimoláris, azaz a d paraméterrel súlyoztuk:

$$K = \frac{z}{\left(\frac{dc_0}{2} - z\right) \left(\frac{c_0}{2} - z\right)} \quad (24)$$

A mért és számolt adatok:

T (K)	λ_{\max} (nm)	a_*	z	K $\left(\frac{\text{dm}^3}{\text{mM}}\right)$
293	528.64	1.858	1.086	22.147
298	529.11	1.855	1.084	21.695
303	529.76	1.846	1.078	20.415
308	531.30	1.842	1.076	20.013
313	532.12	1.837	1.074	19.621
318	533.03	1.819	1.063	17.614
323	533.68	1.814	1.060	17.166
328	534.33	1.793	1.048	16.395
333	535.70	1.829	1.069	18.690

A van't Hoff összefüggés értelmében az egyensúlyi állandó és a reakcióhő között az alábbi arányosság áll fent:

$$K \sim e^{-\frac{Q}{k_B T}}. \quad (25)$$

Ezért a számolt adatainkra egy

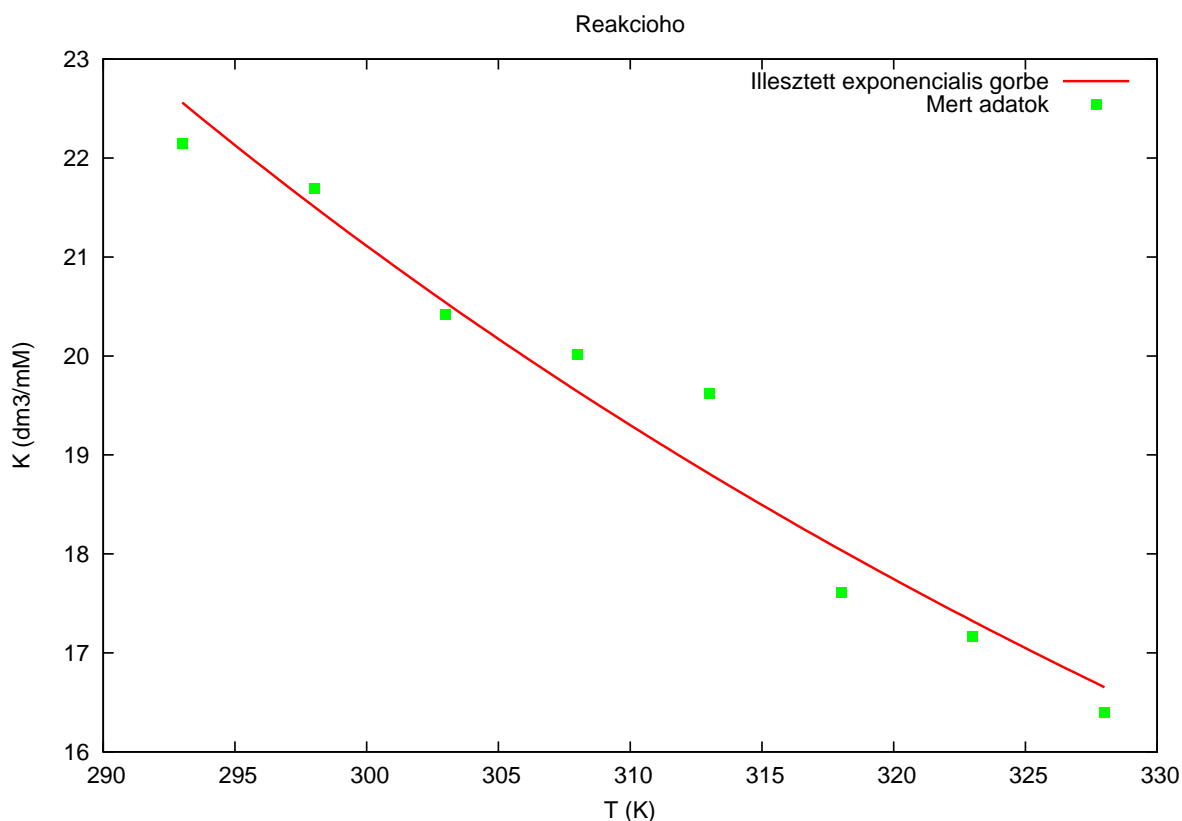
$$f(T) = A e^{-\frac{b}{T}} \quad (26)$$

görbét illesztettünk:

A görbe illesztés során az utolsó pontot kivettük, mivel az láthatóan „outlier”-ként viselkedett. Az illesztett görbe paraméterei:

$$A = 1.31 \pm 0.302, \quad (27)$$

$$b = -833.6 \pm 70.63. \quad (28)$$



16. ábra. $K(T)$ grafikon

A paramétereiből a reakcióhő meghatározható:

$$Q = bk_B = -1.15 \cdot 10^{-20} \pm 0.096 \cdot 10^{-20} \frac{\text{J}}{\text{db}} \quad (29)$$

Célszerű moláris reakcióhőt venni:

$$Q = QN_A = -6931 \pm 578.1 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad (30)$$

Mivel Q negatív, így megállapíthatjuk, hogy a reakció exoterm volt, azaz hőtermeléssel járt.

5. Bónusz feladatok

5.1. 18-as kérdés

Hogy változna az abszorpciós spektrum, ha a vizsgált reakció komponenseinek koncentrációit megduplázzuk? Ha mind a vas-, mind a szalicil-ion koncentrációját megduplázzuk, akkor az oldatban több komplex is fog keletkezni. Mivel az [1] könyv alapján a regensek 1:1 arányban reagálnak, így K nem fog megváltozni, azaz az abszorpciós spektrum nem változik.

5.2. 19-es kérdés

Mi történik egy- vagy több paraméteres görbeillesztés során? Mik a bemenő adatok, mi az eredmény és mi határozza meg? Paraméter illesztésekor nem történik más, minthogy a mért adatsorunkhoz feltételezünk valamilyen alakú függvényt és az abban szereplő paramétereket akarjuk a pontjainkra ráilleszteni úgy, hogy a görbe és a pontok eltérése minimális legyen. Alábbiakban röviden válaszoljuk az egyenes illesztésének menetét a legkisebb négyzetek módszerével [3] (a többi görbeillesztés is gyakorlatilag hasonló megfontolással képezhető):

A mért N darab (x_i, y_i) pontpárunkra szeretnénk egy $y(x) = y(x, a, b) = a + bx$ alakú egyenest illesztetni. Képezzük a következő egyenletet, amit majd minimalizálnunk kell:

$$\chi^2(a, b) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i - a - bx_i}{\sigma_i} \right)^2. \quad (31)$$

A minimumot (vagy rosszabb esetben, ha a paraméterek nem függetlenek az optimumot) deriválással kapjuk:

$$0 = \frac{\partial \chi^2}{\partial a} = -2 \sum_{i=1}^N \frac{y_i - a - bx_i}{\sigma_i^2}, \quad (32)$$

$$0 = \frac{\partial \chi^2}{\partial b} = -2 \sum_{i=1}^N \frac{y_i - a - bx_i}{\sigma_i^2} x_i. \quad (33)$$

Itt feltételeztük, hogy csak y_i pontoknak van hibája, a számítás könnyítése érdekében (ha nem tesszük fel abban az esetben is általánosítható a formula). További feltételezésünk volt, hogy a hibák zajszerűek, azaz Gauss-eloszlást követnek, illetve ezek a hibák egymástól függetlenek.

Az illesztés során a bemenő adataink a mért pontok, illetve, hogy erre milyen alakú görbét szeretnénk illesztetni, az eredményünk egy erre legjobban illeszkedő görbe lesz, ami elviekben megadja, hogy mi lesz a további helyeken a mérés várható eredménye. Az illesztés pontosságát a mérés pontossága és a feltételezett görbe helyessége határozza meg.

5.3. 20-as kérdés

Ha A és B mennyiség hibái dA és dB , akkor becsüljük meg a hibáját az $\frac{A}{A+B}$ kifejezésnek. Ha a hiba közvetlen mérésből származik, akkor

$$\frac{\Delta f}{f} = \left| \frac{dA}{A} \right| + \max \left\{ \left| \frac{dA}{A} \right|, \left| \frac{dB}{B} \right| \right\}. \quad (34)$$

Ha pedig közvetett mérésből, akkor parciális deriválással kapjuk:

$$\frac{\partial f}{\partial A} = \frac{B}{(A+B)^2}, \quad (35)$$

$$\frac{\partial f}{\partial B} = \frac{-1}{B^2}. \quad (36)$$

Ekkor:

$$\frac{\Delta f}{f} = \left| \frac{BdA}{(A+B)^2} \right| + \left| \frac{dB}{B^2} \right| \quad (37)$$

Hivatkozások

[1] *Kiadott jegyzet:*

<http://wigner.elte.hu/koltai/labor/parts/11komplex.pdf>

[2] *Modern fizika laboratórium*, ELTE Eötvös kiadó, Budapest, 1995.

[3] Csabai István: *A fizika numerikus módszerei II. című előadásának jegyzete*