

11. Spektroszkópia

Modern fizika laboratórium, Fizika BSc

Bokányi Eszter (BOERAAT.ELTE), Radics Máté (RAMRAAT.ELTE)

Mérés időpontja: 2011. március 21.

Leadás időpontja: 2011. április 7.

Érdemjegy:

1. Bevezetés

1.1. A mérés célja

A mérés során a vas-ammónium-szulfát és a szalicilsav reakciójának egyensúlyi állandóját, a képződő elegy extinkciós állandóját, illetve az egyensúlyi állandó hőmérsékletfüggését kellett meghatározni.

1.2. Méréseszközök

- Vas-ammónium-szulfát és szalicil sósavas oldata
- Shimadzu UV-VIS-2101 PC spektrofotométer
- Kémcsövek és küvetták

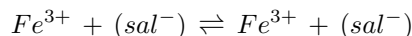
1.3. A mérés elve

A spektroszkópia lényege az, hogy a mintára valamilyen elektromágneses hullámot bocsátunk, és mérjük a mintán áthaladt sugárzás paramétereit. Jelen mérés során a hullámok a látható, illetve a közeli UV-tartományba esnek, így a molekulák elektronállapotai között jön létre átmenet. Az abszorpciós sávok meghatározása a Lambert-Beer-törvény alapján történhet:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon},$$

ahol I_0 a beeső fény intenzitása, c az vizsgált oldat koncentrációja, ϵ pedig az extinkciós együttható.

Jelen mérés során vas-ammónium-szulfát és szalicil oldatok keverékét használtuk, melyek együtt komplexet képeznek:



Mivel az asszociációs és a disszociációs ráta egyenlő, kapcsolat van a reakciókomponensek koncentrációja között. A Lambert-Beer-törvény felhasználásával a reakcióállandót a

$$K = \frac{Ca_*}{(x - Ca_*)(y - Ca_*)}$$

kifejezés adja meg, ahol x és y a vas, illetve a szalicil koncentrációja, $C = \frac{1}{l\epsilon}$; itt l az optikai úthossz.

A reakció hőmérsékletfüggő: endoterm esetben a hőmérséklet növelése elősegíti, exoterm esetben pedig gátolja a komplexképződést. Ha ismerjük a reakcióállandó hőmérsékletfüggését, a reakcióhő a van't Hoff-összefüggés segítségével kiszámítható:

$$\left(\frac{d(\ln K)}{dT} \right)_p = \frac{Q}{kT^2},$$

ahol k a Boltzmann-állandó.

2. A mért adatok

2.1. Kalibráció

Először fel kellett venni a zérus abszorpcióhoz tartozó alapvonalat – referenciául az oldószerként használt HCl szolgált – majd a teljes mérhető spektrumot végigpásztáztuk, hogy látsszon a csúcsok helye. Kettőt is találtunk; számunkra a látható tartományban lévő volt a releváns, így a további méréseket ennek környezetében végeztük. A kalibrációs görbe az 1. ábrán látható.

2.2. Az oldatok abszorpciós spektruma

A különböző arányú keverékek adatai (ld. 2. ábra):

Fe-sav arány	Keverési arány	a_*
1:9	-0,4	0.48312
2:8	-0,3	0.91463
3:7	-0,2	1.30515
4:6	-0,1	1.65477
5:5	0	2.07222
6:4	0,1	1.90196
7:3	0,2	1.55816
8:2	0,3	1.10251
9:1	0,4	0.62637

A maximumokat parabolaillesztéssel kerestük meg; a_* hibájának maximális értéke nem haladja meg az 1%-ot. A maximumokat ábrázoltuk a keverési arány függvényében, majd a pontokra

$$f(x, k, c) = \frac{k - \sqrt{k^2 - 1 - 4x^2}}{c} \quad (1)$$

alakú görbét illesztettünk (3. ábra). Jól látszik, hogy az ábra aszimmetrikus – ennek okát a következő pontban tárgyaljuk. A paraméterek értéke: $\mathbf{k} = \mathbf{1,03791} \pm \mathbf{0.04146}$, és $\mathbf{c} = \mathbf{0.38022} \pm \mathbf{0.04318}$. Mivel

$$k = \frac{1 + \kappa}{\kappa}$$

és

$$K = \frac{\kappa}{c_0} = \frac{1}{(k-1)c_0} \quad (c_0 = 2,5 \text{ mM}),$$

ezért a reakcióállandó:

$$\mathbf{K} = \mathbf{10,5513} \pm \mathbf{11.4068} \left(\frac{\mathbf{dm}^3}{\mathbf{mM}} \right)$$

(K hibáját a $\Delta K = K \frac{\Delta k}{k-1}$ összefüggés alapján számolhatjuk, mivel c_0 hibája nem ismert.)

Látható, hogy a hiba magánál K -nál is nagyobb – ennek valószínűleg az az oka, hogy a két oldat nem azonos töménységű (bővebben lásd lejjebb).

2.3. Eltérő töménységű alapoldatok

A 3. ábra aszimmetriája alapján feltételezhetjük, hogy az alapoldatok töménysége valóban nem egyezik meg. Ezt alátámasztandó, a pontokra a mérési leírás alapján görbét illesztettünk (ld. 4. ábra). Az illesztési paraméterek értéke:

$$k = 37,25 \pm 20,23,$$

$$a = 5,7542 \pm 0,3335,$$

$$d = 0,81111 \pm 0,03486,$$

ahol a az a_* és a z közti arányossági tényező. A d paraméter értéke kisebb 1-nél, ebből arra következtethetünk, hogy a vas töménysége kisebb volt a savénál – ezt az a tény is alátámasztja, hogy a kapott oldatból a vas szemmel láthatóan ki volt válv a lombik oldalára.

Itt $k = \kappa$, és $K = \frac{\kappa}{c_0}$; c_0 értéke továbbra is $2,5 \text{ mM}$. Így a reakcióállandó:

$$\mathbf{K} = \mathbf{14.9} \pm \mathbf{8,1} \left(\frac{\mathbf{dm}^3}{\mathbf{mM}} \right)$$

2.4. Az oldat extinkciós állandója

A mérési leírás alapján az extinkciós együttható (ϵ) a következőképpen adható meg:

$$\epsilon = \frac{a}{c_0 l},$$

ahol $l = 1 \text{ cm}$ az optikai úthossz. Ennek alapján:

$$\epsilon = \mathbf{2,2857} \pm \mathbf{0,1334} \left(\frac{\mathbf{dm}^3}{\mathbf{mM} \cdot \mathbf{cm}} \right)$$

2.5. A reakcióállandó hőmérsékletfüggése

(A relatív intenzitás hőmérsékletfüggése az 5. ábrán található)

z számításához felhasználtuk a görbeillesztésből származó a paramétert, amely – mint már említettük – a z és az a_* közti arányossági tényező:

$$z = \frac{a_* c_0}{a}$$

A mérési leírás alapján:

$$z = K(x - y)(y - z),$$

ahol x a vas, y pedig a szalicil koncentrációja (ideális esetben mindkettő értéke $0,5 c_0$). Ebből az egyensúlyi állandó:

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

Figyelembe kell vennünk azonban, hogy a vas koncentrációja csupán mintegy 80%-a szalicilénak, így $x = 0,8 \cdot y = 0,8 \cdot 0,5 \cdot c_0 = 1 \text{ mM}$.

$T \text{ (K)}$	a_*	z	K
293	1,95277	0,84841	13,9365
298	1,94932	0,84691	13,7242
303	1,94016	0,84293	13,1835
308	1,92955	0,83832	12,5949
313	1,92145	0,83480	12,1707
318	1,90752	0,82875	11,4882
323	1,89525	0,82342	10,9315
328	1,87800	0,81593	10,2120
333	1,86246	0,80917	9,6188

A reakcióhőt a van't Hoff-összefüggés segítségével határoztuk meg, miszerint $K \sim e^{\frac{-Q}{kT}}$, ahol k a Boltzmann-állandó. Az adatokra $f(T) = a \cdot e^{-b/T}$ alakú görbét illesztettünk (ld. 6. ábra). A paraméterek értékei:

$$a = 0,6999 \pm 0,1363,$$

és

$$b = -885,42 \pm 60,12$$

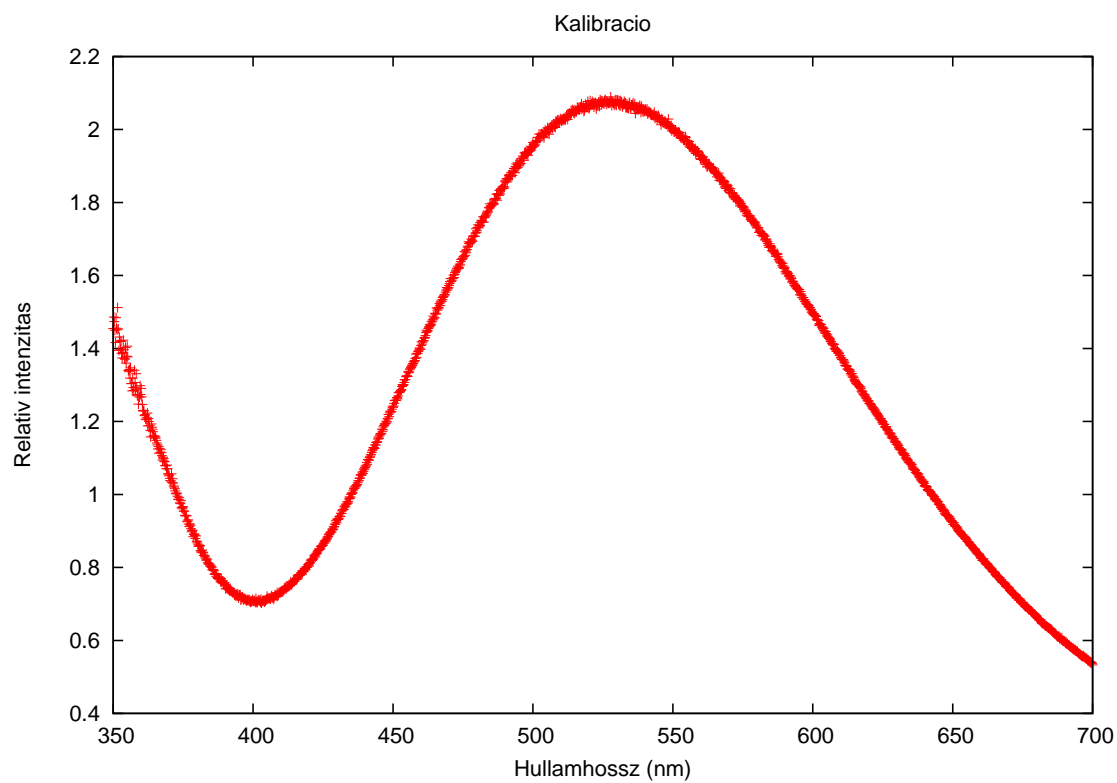
A fentiekből adódik, hogy $a = \frac{Q}{k}$, azaz a keresett reakcióhő:

$$Q = -1,2219 \cdot 10^{-20} \text{ (J/db)}.$$

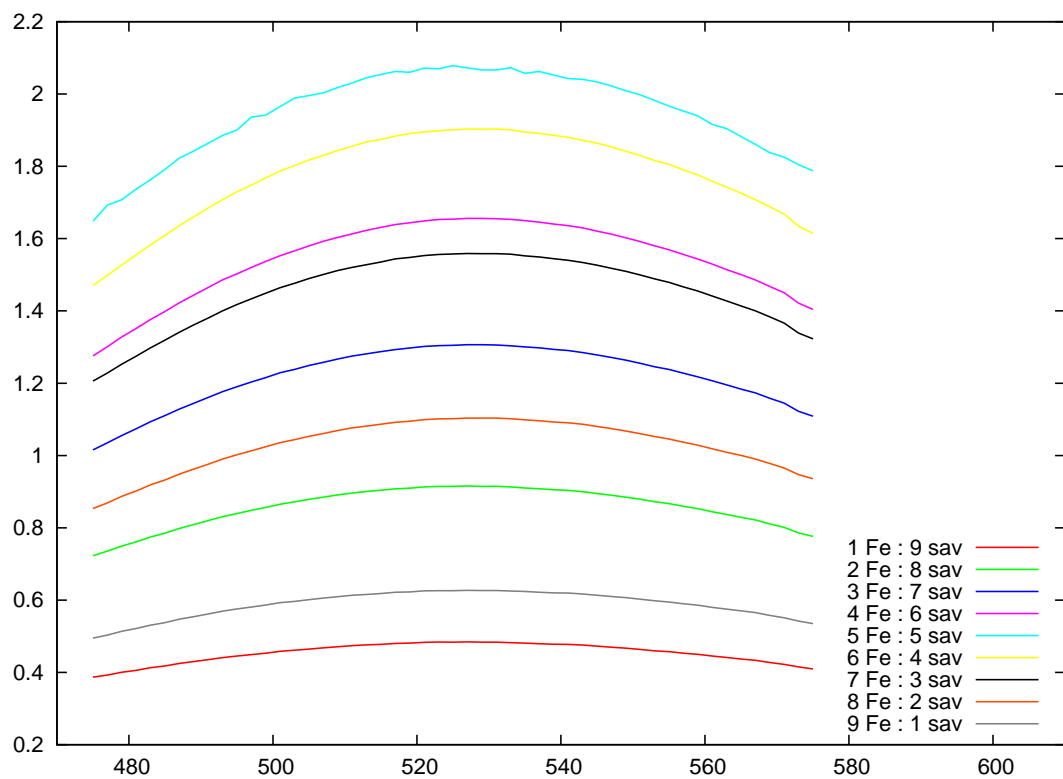
Egy molnyi anyagra vetítve:

$$Q_M = -1,2219 \cdot 10^{-20} \text{ [J/db]} \cdot 6 \cdot 10^{23} \text{ [db]} = -7331,4 \text{ (J)},$$

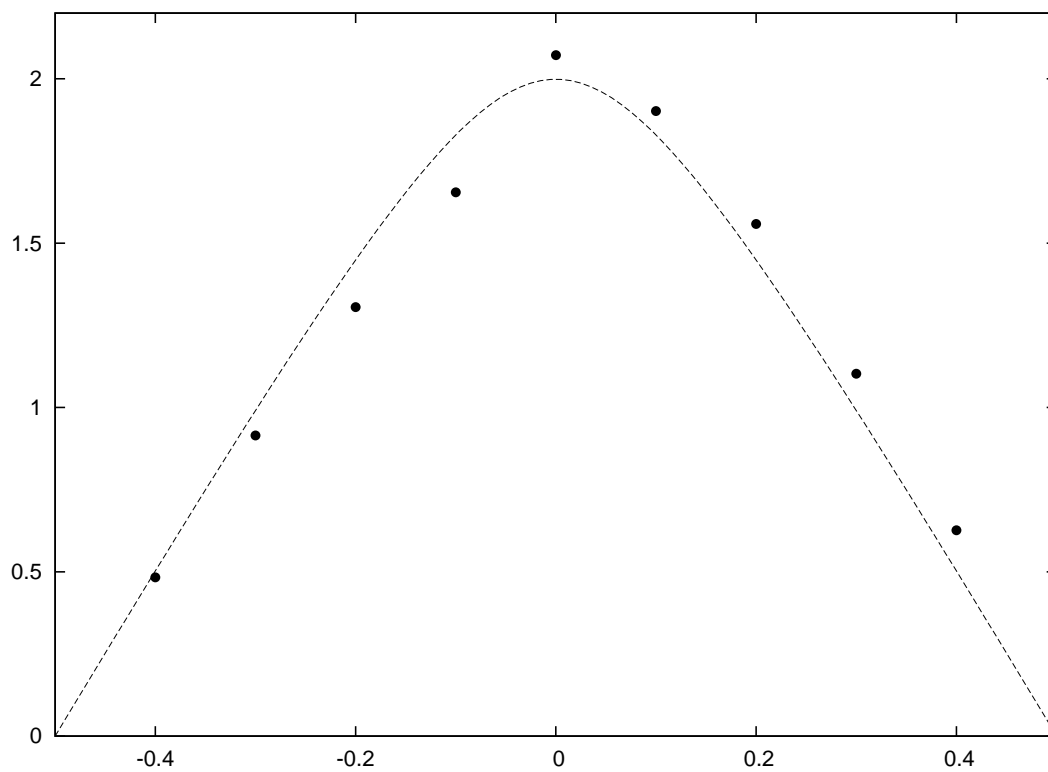
azaz a rendszer energiája csökken, így a reakció exoterm.



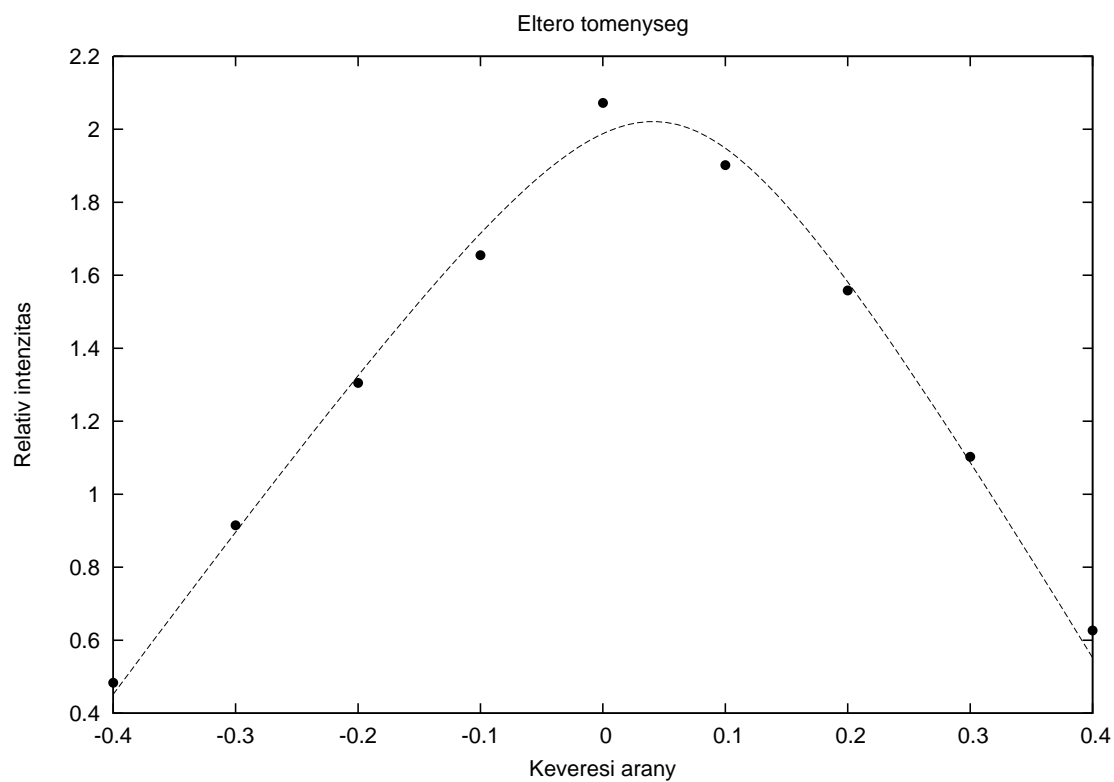
1. ábra. A kalibrációs görbe



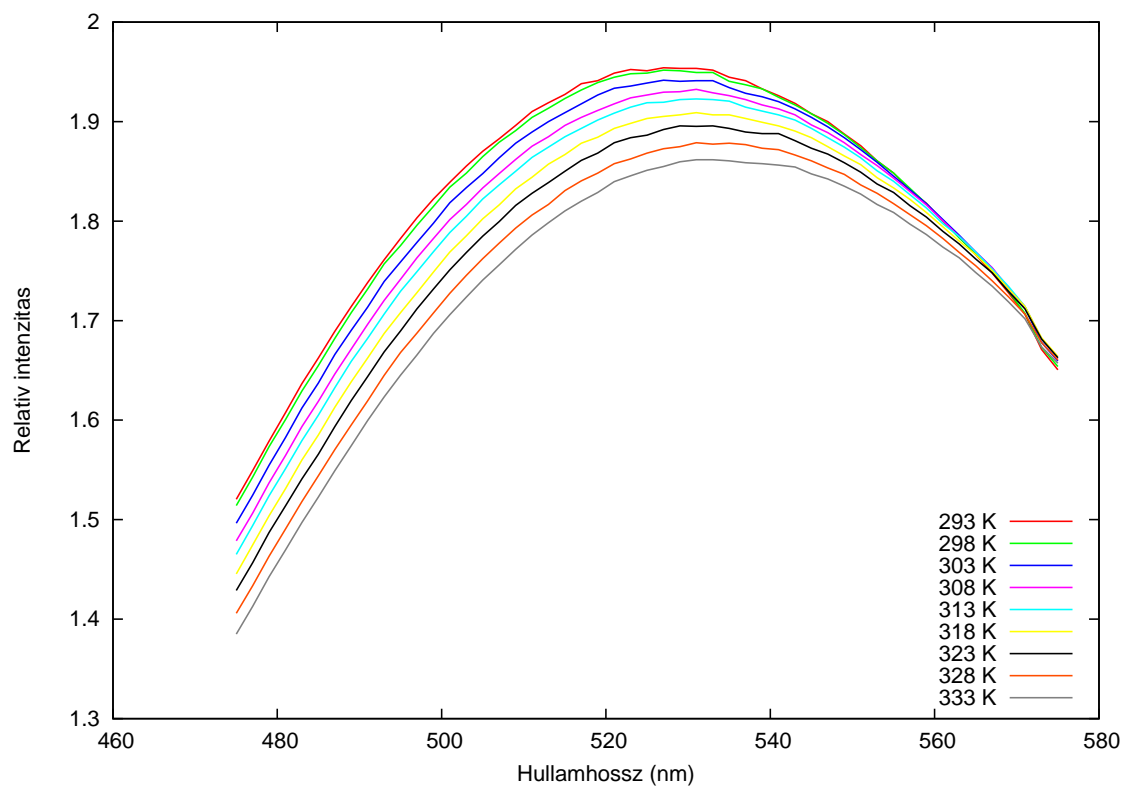
2. ábra. A keverékek abszorpciója a hullámhossz függvényében



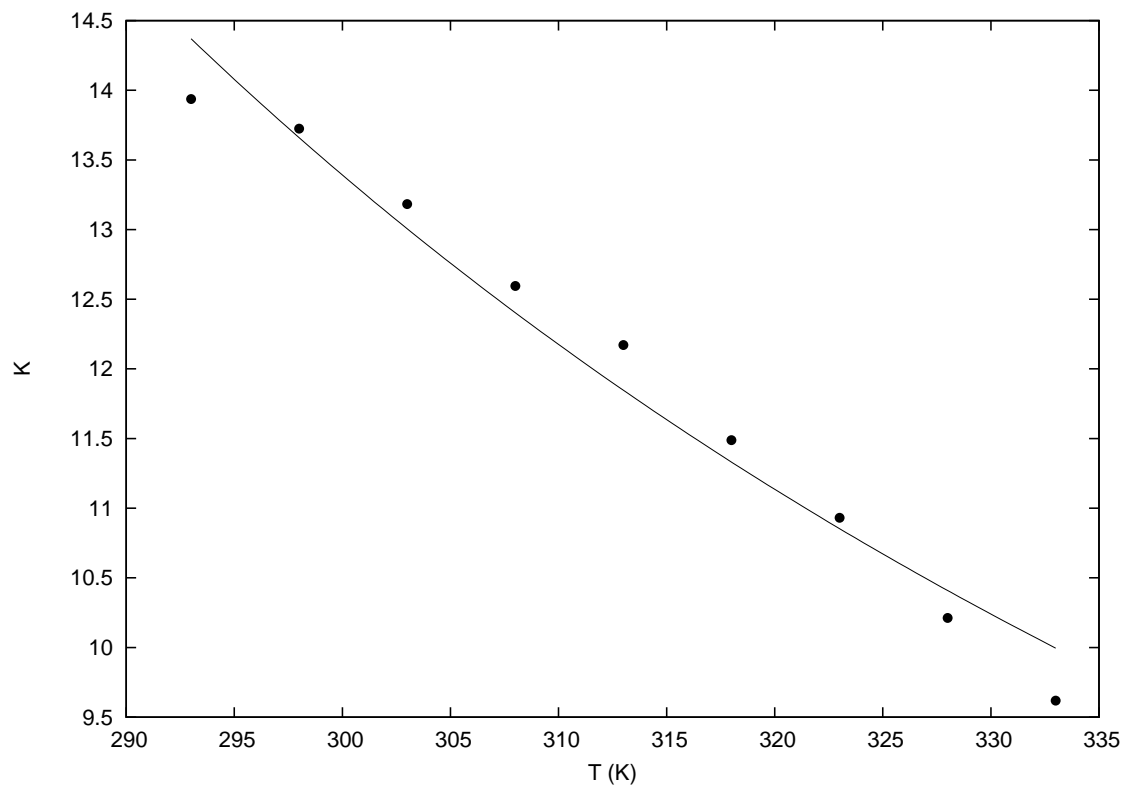
3. ábra. A maximumok a keverési arány függvényében



4. ábra. Elterő töménységű alapoldatok



5. ábra. Az abszorpció hőmérsékletfüggése



6. ábra. Az egyensúlyi állandó hőmérsékletfüggése