

Modern Fizika Labor

Fizika BSc

A mérés dátuma: 2011. dec. 16.	A mérés száma és címe: 11. Spektroszkópia	Értékelés:
A beadás dátuma: 2011. dec. 21.	A mérést végezte: Domokos Zoltán Szőke Kálmán Benjamin	

1. Bevezetés

1.1. A mérés célja

A mérés során a vas-oldat és a szalicilsav reakciójának egyensúlyi állandóját, a képződő elegy extenkción állandóját, és az egyensúlyi állandó hőmérsékletfüggését határoztuk meg.

1.2. A mérési leírás

A spektroszkópai mérés alapelve az az, hogy egy adott hullámhosszúságú elektromágneses sugárzással besugározzuk a mérendő mintát, és mérjük a mintából kijövő sugárzás paramétereit. Az anyagok egyik tulajdonsága az, hogy a bejövő sugárzás egy részét abszorbeálják. A lényeges folyamat a mi mérésünkben az az, hogy a bemenő fény intenzitása a Lambert-Beer törvény szerint változik.

$$I = I_0 \cdot 10^{\varepsilon lc}$$

$l = 1$ [cm] vastag fényelnyelő közegen át a Lambert-Beer törvényből megadhatjuk a kijövő intenzitást, ha I_0 a bejövő intenzitás, c a koncentráció [mol/liter] és az ε az extinkciós együttható [liter/mol/cm]. Ekkor az abszorpció

$$A = \varepsilon lc$$

Ezek alapján tehát vizsgálhatjuk komplex keverékek egyensúlyi állandóját. A laborban a szalicilsav anionja és Fe-ion által képzett komplex egyensúlyi reakció állandóját határoztuk meg. Az egyensúlyi reakció állandó meghatározása az alábbi összefüggésből számolható.

$$K = \frac{[komplex]}{[Fe^{3+}][sal^{-1}]^n}$$
$$a = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon l [komplex]$$

Ekvimoláris oldatokkal dolgoztunk a mérés során. 2.5 [mM]-os Fe^{+3} és 2.5 [mM]-os szalicilsavval, és a következő térfogat arányokba kevertössze össze őket: 1/9, 2/8, 3/7, ... 7/3, 8/2, 9/1.

A reakció hőmérsékletfüggő is. Endoterm folyamat esetén a hőmérséklet emelkedése

elősegíti, exoterm esetén pedig gátolja komplex képződést. Ha ismerjük a reakcióállandó hőmérséklet függését, a reakcióhő a van't Hoff-összefüggés segítségével kiszámítható. (k : Boltzmann-állandó)

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

2. Kiértékelés

2.1. Az oldat abszorpciós spektruma

szín	Fe-sav arány	keverési arány	a_*
kék	1:9	-0.4	0.49440
vörös	2:8	-0.3	0.92520
zöld	3:7	-0.2	1.2665
bíbor	4:6	-0.1	1.6388
fekete	5:5	0	1.8162
barna	6:4	0.1	1.636
cián	7:3	0.2	1.2113
magenta	8:2	0.3	0.7685
sárga	9:1	0.4	0.4642

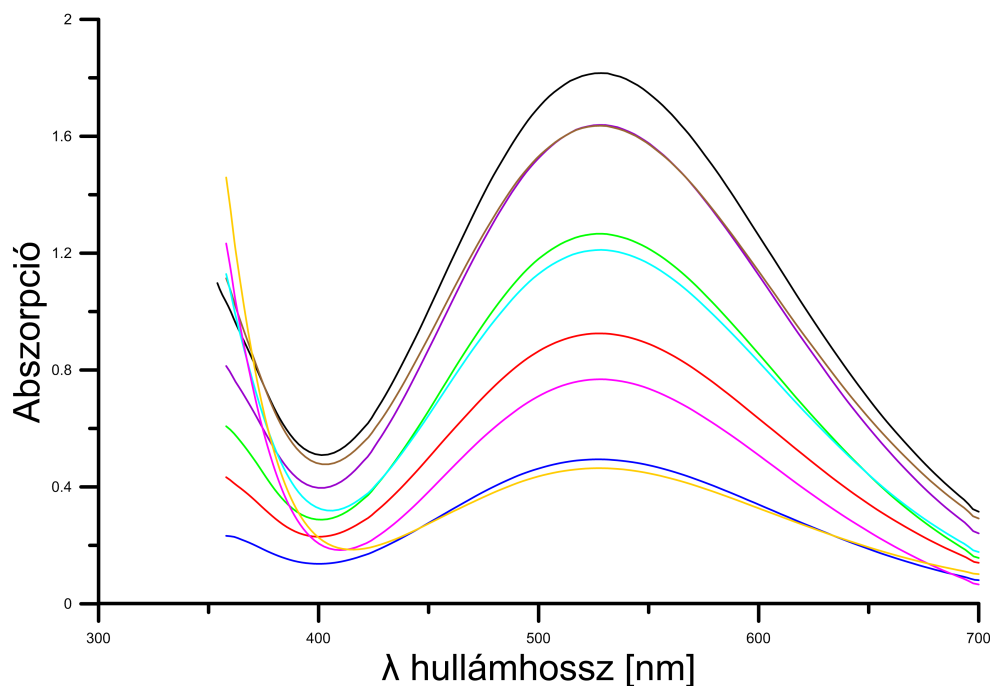
1. táblázat. A mért keverékek

A maximumok keresését parabola illesztéssel határoztuk meg, a_* hibája rendkívül kicsi. A felvett spektrumokból látni, hogy a maximumok nem ugyan ott vannak minden esetben, hanem el vannak tolódva, ebből feltételezhatjuk, hogy a kiindulási oldatok sem egyenlő töménységűek.

2.2. Egyensúlyi állandó meghatározása eltérő töménységű oldatokra

Az adatokra az illesztést úgy végeztük ahogy az eltérő töménységű alapoldatokra kell a mérési jegyzet szerint. Az illesztés során használt kód és az eredményül kapott paraméterek a következők.

```
gnuplot> a=1
gnuplot> d=1
```



1. ábra. Abszorpciós spektrum

```
gnuplot> k=1
gnuplot> B(x,k,d)=-k*d/2-k*d*x-k/2+k*x-1
gnuplot> C(x,k,d)=k*d/4-k*d*x**2
gnuplot> f(x,k,d,a)=a/(2*k)*(-B(x,k,d)-sqrt(B(x,k,d)**2-4*k*C(x,k,d)))
gnuplot> fit f(x,k,d,a)'szkradt\Spektroszkop\reakc.dat' via k,d,a
```

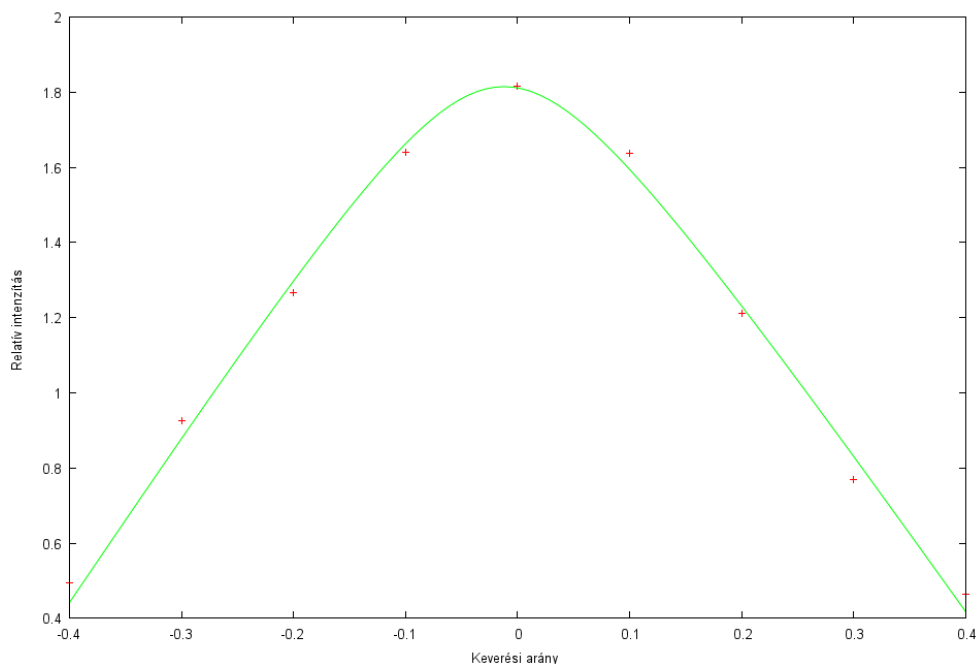
$$k = 51.53 \pm 29.78$$

$$d = 1.06 \pm 0.03$$

$$a = 4.27 \pm 0.18$$

A számolt paraméterekből már meghatározható az egyensúlyi reakció állandó. A d értékére közel 1-et kaptunk, ami azt mutatja, hogy a két oldat töménysége közel azonos volt. ($k = \kappa$; $K = \frac{\kappa}{c_0}$; $c_0 = 2.5$ [mM])

$$K = 20.61 \pm 19.91 \left[\frac{\text{dm}^2}{\text{mM}} \right]$$



2. ábra. Illesztett görbe

2.3. Az oldat extinkciós állandója

A mérési leírás alapján az extinkciós állandót (ε) a következő összefüggésből számolhatjuk ki. ($l = 1$ [cm])

$$\varepsilon = \frac{a}{c_0 \cdot l}$$

$$\varepsilon = 1.711 \pm 0.072 \left[\frac{\text{dm}^2}{\text{mM} \cdot \text{cm}} \right]$$

2.4. A reakció állandó hőmérséklet-függése

Ennél a mérésnél az 5/5 keverési arányú oldatot használtuk, a spektrumot a 20°C - 60°C -os tartományban vettük fel 5°C -os lépésekkel, majd a kapott görbéknek meghatároztuk a maximális abszorpció értékét. A z kiszámításához a már kiszámolt a paramétert és c_0 összkoncentrációt használtuk fel.

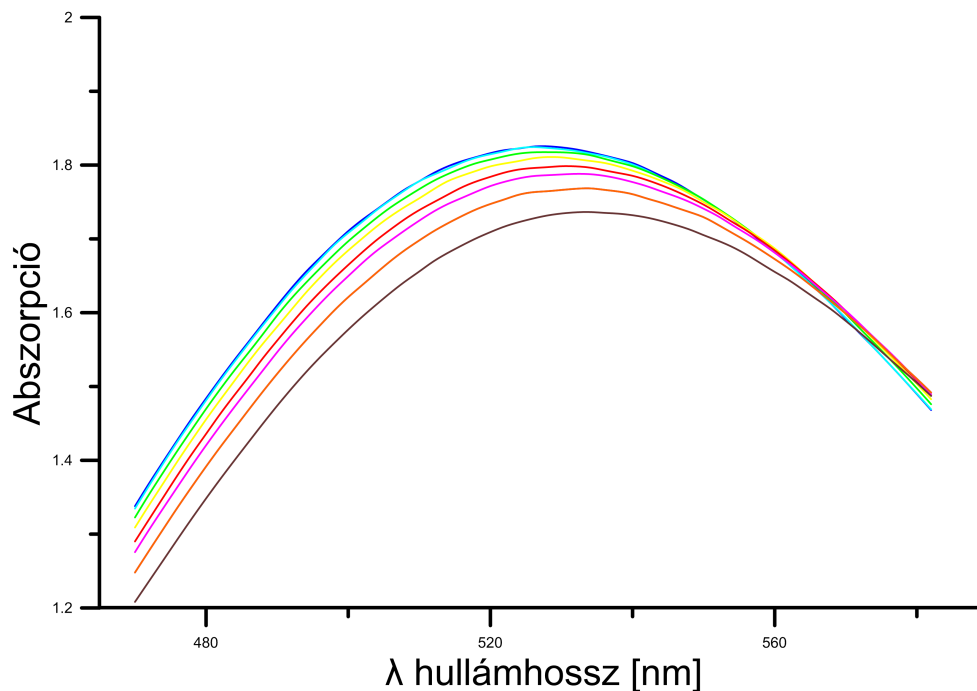
$$z = \frac{a_* \cdot c_0}{a}$$

$$K = \frac{z}{\left(\frac{d \cdot c_0}{2} - z\right) \left(\frac{c_0}{2} - z\right)}$$

szín	T [K]	a _*	z	K	$\frac{\text{dm}^2}{\text{mM}}$
kék	293	1.825	1.066	22.410	
cián	298	1.824	1.065	22.264	
zöld	303	1.817	1.061	21.373	
sárga	308	1.810	1.057	20.567	
vörös	313	1.798	1.050	19.166	
magenta	318	1.788	1.044	18.092	
bíbor	323	1.768	1.033	16.285	
narancs	328	1.755	1.025	15.184	
barna	333	1.736	1.014	13.830	

2. táblázat. A mért hőmérsékletfüggés

Az egyensúlyi állandó úgy is felfogható, mint a reakció kezdő és végállapotát jellemző valószínűségek hányadosa.



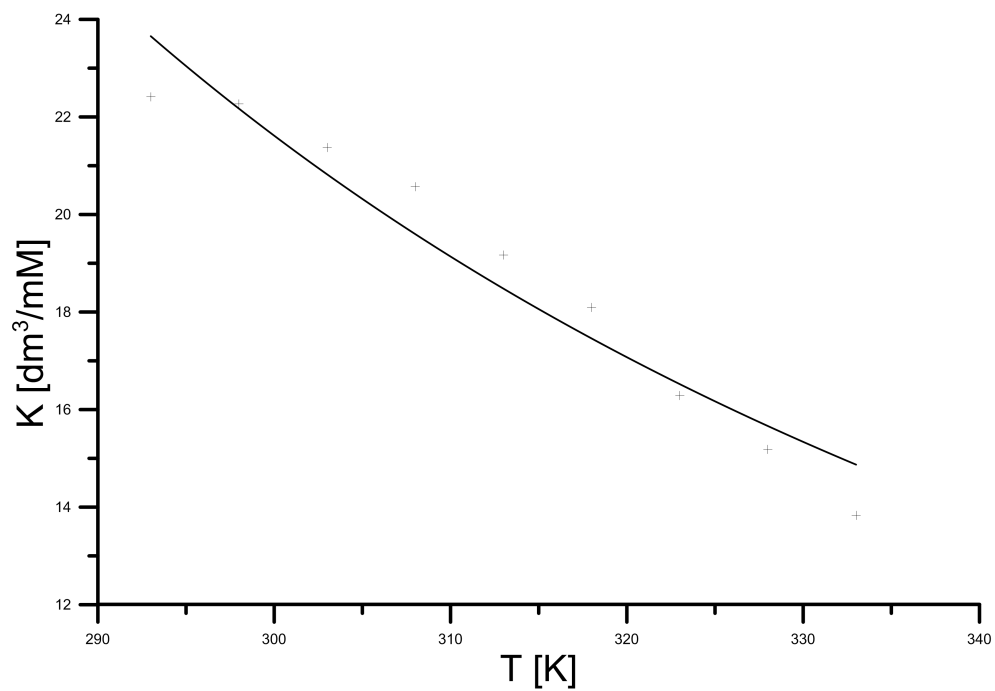
3. ábra. Az abszorpció hőmérséklet-függése

$$K \cong \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$$

$$f(T) = a \cdot \exp\left(-\frac{b}{T}\right)$$

$$a = 0.44 \pm 0.44$$

$$b = -1159.3 \pm 132.7$$



4. ábra. A reakció állandó hőmérséklet-függése

$$Q = (-1.60 \pm 0.18) \cdot 10^{-20} \left[\frac{\text{J}}{\text{db}} \right]$$

$$Q_M = (-9604 \pm 1099) [\text{J}]$$

Az elnyelt hőmennyiséget negatív előjellel tüntetjük fel a reakciótermékek között, így az eredményre megállapíthatjuk, hogy endoterm reakció volt a mérés során.

2.5. Házi feladatok

1. Ha A és B mennyiség hibái dA és dB , becsüljük meg a hibáját az $A/(A+B)$ kifejezésnek!

$$\Delta f(x, y) = \frac{df(x, y)}{dx} \Delta y + \frac{df(x, y)}{dy} \Delta x$$

$$f(A, B) = \frac{A}{(A+B)}$$

$$\Delta \frac{A}{(A+B)} = \frac{d[A/(A+B)]}{dA} \Delta B + \frac{d[A/(A+B)]}{dB} \Delta A = \frac{B}{(A+B)^2} \Delta B - \frac{A}{(A+B)^2} \Delta A$$

$$\Delta \frac{A}{(A+B)} = \frac{B-A}{(A+B)^2} \Delta B \Delta A$$

2. Hogy változik az abszorpciós spektrum, ha a vas 10%-a kicsapódik az oldatból?
Kevesebb vas miatt kevesebb komplex képződik, így kisebb lesz az abszorpciós spektrum-ban a komplexhez tartozó csúcs értéke.

3. Hogy függ a leírt mérés pontossága a kiindulási oldatok töménységétől?
 $K_v = \frac{\kappa}{c_0}$, $K_m = \frac{\kappa}{c_0 \pm a}$, $\pm a$: eltérés értéke

$$K_v - K_m = \kappa \left(\frac{1}{c_0} \mp \frac{1}{a \pm c_0} \right)$$

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
1.1. A mérés célja	1
1.2. A mérési leírás	1
2. Kiértékelés	2
2.1. Az oldat abszorpciós spektruma	2
2.2. Egyensúlyi állandó meghatározása eltérő töménységű oldatokra	2
2.3. Az oldat extinkciós állandója	4
2.4. A reakció állandó hőmérséklet-függése	4
2.5. Házi feladatok	7

Hivatkozások

[1] Modern fizikai laboratórium, ELTE Eötvös Kiadó, Budapest, 1995

[2] Jegyzet:

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