

# MODERN FIZIKA LABORATÓRIUM

## 11. MÉRÉS

MÉRÉS IDŐPONTJA: 2018.04.09. HÉTFŐ DÉLUTÁN

---

# Spektrofotometria

---

*Mérést végezte*

KOVÁCS KRISTÓF PÉTER (EI67NJ)

SEBŐK ATTILA (H86VMB)

SOMOGYFOKI RÉKA (VP95X9)

FIZIKA BSC

## 1. Bevezetés:

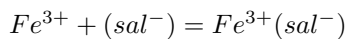
A spektroszkópiai méréseket gyakran használják oldatok koncentrációjának meghatározására. A fény-anyag kölcsönhatások következtében létrejövő különböző folyamatok miatt más anyagösszetételű anyagok különböző mértékben nyelik el a fényt. Mi a mérés során vas-ammónium szulfát, és szalicilsav oldatokból készített komplex oldat egyensúlyi állandóját kerestük, továbbá meghatároztuk a keletkezett komplex extinkciós állandóját a legnagyobb elnyelést adó keverési aránynál.

## 2. Mérőeszközök:

- vas-ammónium-szulfát és szalicilsav oldatok
- spektrométer
- pipetta

## 3. Elméleti háttér:

A vas-ammónium szulfát ( $FeNH_4(SO_4)_2$ ) és szalicilsav (2-hidroxi-benzoészav) oldatok összeöntésekor lila színű komplex képződik; a következő egyensúlyi reakció megy végbe:



Az A anyag koncentrációját [A]-val jelölve az időegység alatt bekövetkező asszociációk száma  $k_1[Fe][sal]$ , a disszociációké pedig  $k_2[komplex]$ . A mérésünk során mi egyensúlyi reakciót figyeltünk meg, ami azt jelenti, hogy a disszociációk és az asszociációk egyenlő számosságúak. Az egyensúlyban lévő reakciókomponensek koncentrációi közt az alábbi egyenlet teremt kapcsolatot:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[komplex]}{[Fe][sal]} \quad (3.1)$$

ahol K a rendszer egyensúlyi állandója.

A mérés során a koncentrációra abszorpciós spektrumok segítségével következtetünk. A megjelenő csúcsok értékeiből a Lambert-Beer törvény segítségével számíthatjuk ki a koncentrációkat:

$$a_* = a(\lambda_*) = \log_{10} \frac{I_o}{I} = \epsilon l z \quad (3.2)$$

ahol  $I_o$  és I a beeső, illetve az átértékelt fény intenzitása,  $\epsilon$  a komplex abszorpciós állandója, l az optikai úthossz, vagyis a mintatartó küvetta szélessége, z pedig a komplex koncentrációja.

További átalakításokkal és az x-z (oldott állapotú vas koncentrációja), y-z (komplexen kívüli szalicil koncentrációja) jelölések bevezetésével a következőképp írhatjuk fel az  $a_*$  és z közt fennálló egyenes arányosságot:

$$a_* = z \cdot \epsilon l = \epsilon l K (x - z)(y - z) \quad (3.3)$$

Bevezethetjük a következő (dimenziótlán) mennyiségeket:

$$\begin{aligned} x &= (1/2 + \xi) d c_0 \\ y &= (1/2 - \xi) c_0 \\ z &= \zeta c_0 \\ K &= \kappa / c_0 \end{aligned} \quad (3.4)$$

A mérésünk során használt oldatok nem voltak ekvimolárisak, ezért a fenti adatok alapján

$$a_* \sim \zeta = \kappa \cdot \left[ \left( \frac{1}{2} + \xi \right) d - \zeta \right] \cdot \left[ \frac{1}{2} - \xi - \zeta \right] \quad (3.5)$$

Az egyenletet 0-ra rendezve másodfokú egyenletet kapunk  $\zeta$ -ra:

$$0 = \kappa \zeta^2 + \left( -\frac{\kappa d}{2} - \kappa d \xi - \frac{\kappa}{2} + \kappa \xi - 1 \right) \zeta + \left( \frac{\kappa d}{4} - \kappa d \right) \zeta^2 \quad (3.6)$$

Az egyenletet gnuplot programmal oldjuk meg, úgy, hogy görbét illesztünk a másodfokú egyenlet megoldóképletére (1. script).

**1. Listing.** A másodfokú egyenletet illesztéssel megoldó **gnuplot** script.

```
a=1.0
d=1.0
k=1.5
B(x,k,d)=-k*d/2 - k*d*x -k/2 + k*x - 1
C(x,k,d)=k*d/4 - k*d*x**2
f(x,k,d,a)=a/(2*k)*(-B(x,k,d)-sqrt(B(x,k,d)**2 - 4*k*C(x,k,d)))
fit f(x,k,d,a) 'data.dat' via k,d,a
```

Az egyensúlyi állandó hőmérsékletfüggésének meghatározásához használható összefüggés:

$$-kT \ln \frac{K}{c_o^p} = \sum_i \nu_i \mu_i^o \quad (3.7)$$

Ehhez 251 – 600°C-s tartományban megismételtük a mérést a legnagyobb abszorpciójú mintával. Ebből a reakcióhőt a van't Hoff-egyenlet segítségével becsülhetjük meg:

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{K}{c_o^p} = \frac{\Delta h}{kT^2} \quad (3.8)$$

## 4. Mért adatok és kiértékelésük:

### 4.1. Egyensúlyi állandó meghatározása

A mérésnél használt berendezés a mintán áthaladó fény intenzitáscsökkenését méri. Az átmenő fény hullámhosszát 750 – 370nm-ig változtatja 2nm-enként (4.1 ábra). Az elnyelési görbén az "elnyelési völgy" (lokális minimum) 400 nm közelében volt, ez megfelel a látott ibolyaszínnek.

A csúcstérteket az adatsor legnagyobb elemének választottuk.  $\zeta$ -val kifejezve a keverési arányt, annak értéke (3.4)  $0.5 + \zeta = 0.1, 0.2, \dots$

Fe-sal arány	$\xi$	$\lambda_*$ [nm]	$a_*$
9:1	-0.4	522	0.4989
8:2	-0.3	528	0.8788
7:3	-0.2	528	1.2015
6:4	-0.1	528	1.4757
5:5	0	526	1.4084
4:6	0.1	528	1.1942
3:7	0.2	528	0.9064
2:8	0.3	527	0.5999
1:9	0.4	528	0.2839

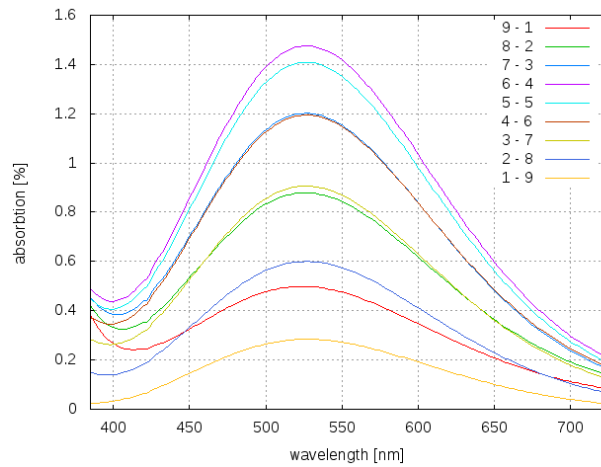
**4.1. táblázat.** A lokális maximumok tulajdonságai a keverési arányok függvényében.

A (3.6) görbét a 4.1. táblázatban szereplő pontokra illesztve a következő paramétereket kapjuk:

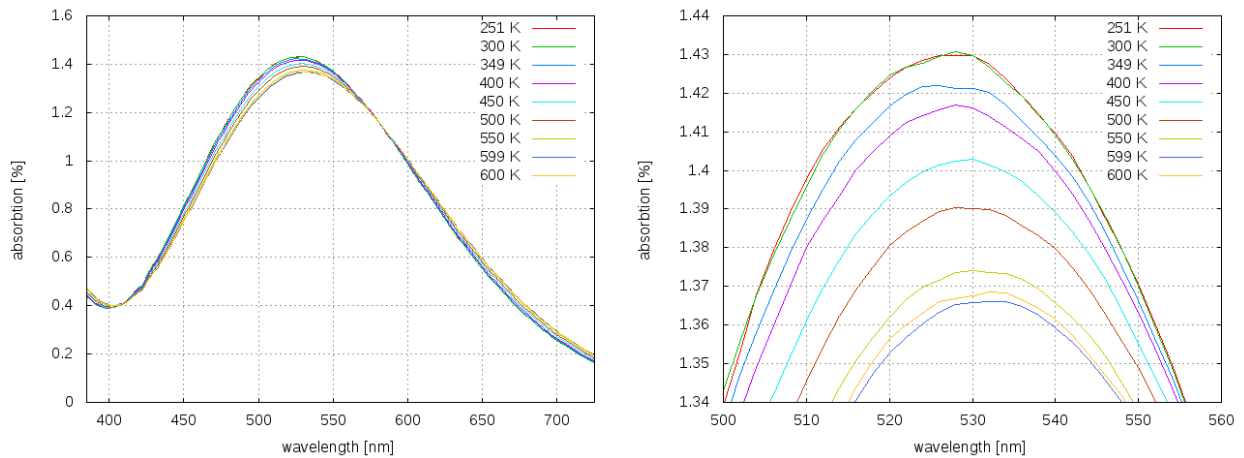
menyiség	érték	absz. hiba	rel. hiba
k	24.7212	$\pm 9.672$	(39.13%)
d	1.46637	$\pm 0.04989$	(3.402%)
a	3.19525	$\pm 0.1114$	(3.488%)

Az anyagmennyiségek arányszáma  $d = 1.47$  volt, azaz indokolt volt nem ekvimoláris modellel számolni (ez a mért görbéken is szembeűnő). Az egyensúlyi állandó (3.4) alapján (hibája a hozzá tartozó k paraméter hibájából számítható):

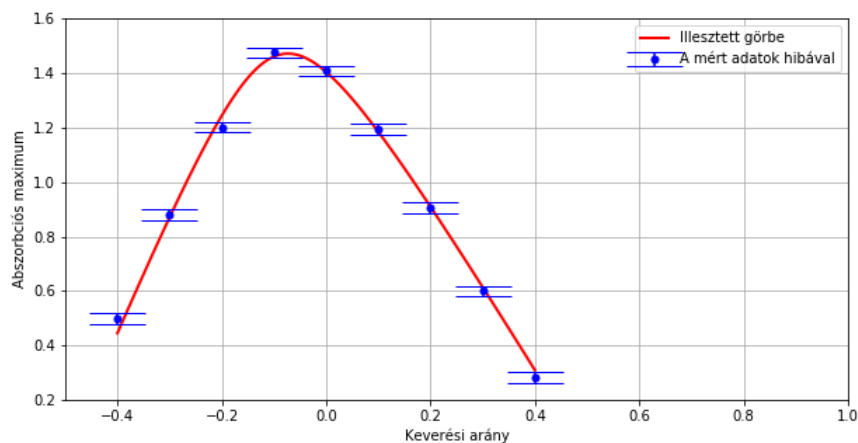
$$K = \frac{\kappa}{c_0} = \frac{24.72}{2.5 \text{ mM}} = (9.86 \pm 3.87) \frac{1}{\text{mM}} \quad (4.1)$$



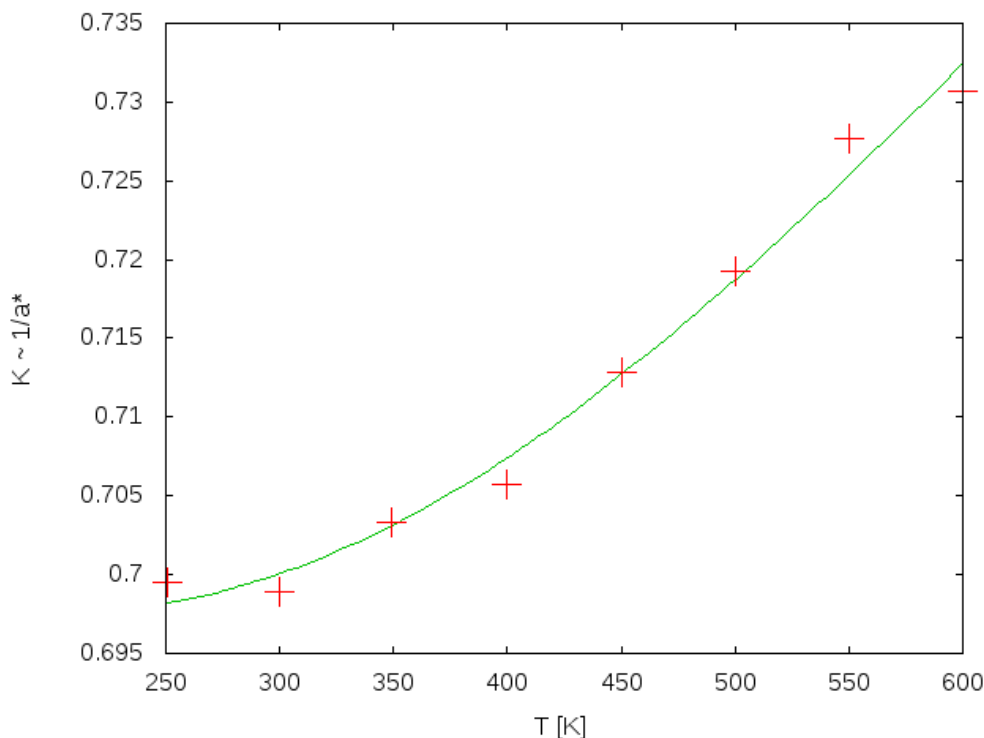
**4.1. ábra.** A vas-amónium szulfát - szalicilsav keverék elnyelési karakterisztikája a keverési arány függvényében. Látható, hogy a hasonló arányú keverékek elnyelési maximuma magasabban van. A legnagyobb abszorpciójú keverék nem az 1Fe-1sal, hanem a 4Fe-6sal arányú volt.



**4.2. ábra.** A legnagyobb abszorpciójú, 4Fe-6sal arányú keverék elnyelési spektrumának hőmérsékletfüggése. A jobb oldali ábrán kinagyítva ábrázoltuk a csúcsokat.



**4.3. ábra.** Az abszorpciós maximum értéke adott keverési arány mellett. Az arányossági paramétereket a görbe illesztésével kaptuk meg.



**4.4. ábra.** Az egyensúlyi állandó hőmérsékletfüggése.

## 4.2. Extinkciós állandó meghatározása

Az így kapott adatok alapján a komplex extinkciós állandója (hibája az a paraméter hibájából számítható):

$$\epsilon = \frac{a}{c_o \cdot l} = \frac{3.195}{2.5 \text{ mM} \cdot 0.01 \text{ m}} = (127.8 \pm 0.11) \frac{1}{\text{mM m}}$$

## 4.3. Egyensúlyi állandó hőmérsékletfüggése

A mérést praktikus okokból a legnagyobb abszorbcóval rendelkező,  $sal = 4$ ,  $Fe = 6$  keverési arányú mintán végeztük. A hőmérsékletet 250K és 600K között 50K-es lépésekben vizsgáltuk. A van't Hoff egyenlet:

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{K}{c_0^p} = \frac{\Delta h}{k_B T^2} \quad (4.2)$$

A differenciálegyenlet megoldása K-ra:

$$K(T) = c_1 \cdot e^{-\frac{\Delta h}{c_0^p k_B} \frac{1}{T}} \quad (4.3)$$

(3.5) alapján  $\kappa$  fordítottan arányos a maximumokkal, így azok reciprokát a hőmérséklet függvényében ábrázolva az egyensúlyi állandóra vonatkozó összefüggést kapunk (4.4. ábra). A pontokra egy  $f(x) = x_0 + c_1 \cdot \exp(c_2/x)$  egyenletű görbét illesztettünk. Az illesztett görbébe egyenletében az exponenciális tag kitevője:

$$c_2 = -1468.88 \pm 226.1 = -\frac{\Delta h}{c_0^p k_B}$$

Ahonnán a reakcióhő (entalpiaváltozás)  $\Delta h = (5.09 \pm 0.7) \cdot 10^{-20} \text{ J}$  (hibája az illesztési pontatlanság)