

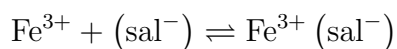
Spektrofotometria

Asztalos Bogdán, Farkas Borbála, Lőrinczy Döme

mérés időpontja: 2018. 02. 26.

A mérés célja

A vas-ammónium-szulfát oldatát összekeverve szalicilsav oldatával, lila színű oldat keletkezik. Az keveredéskor lejátszódó kémiai reakció az alábbi folyamat:



Mivel ez a reakció reverzibilis, az összekeverés után a kapott oldatban jelen lesznek a kiinduló anyagok és a keletkezett komplex is bizonyos egyensúlyi koncentrációban. Az oldaton áteresztett fény abszorpciós spektrumában több egymástól jól elkülöníthető maximum látható, ezek egy-egy adott komponensekre jellemző abszorpciós helyek. A keletkezett komplexhez tartozó csúcs körülbelül 460 nm és 590 nm között van. Mivel ez jól elkülöníthető a többi csúcstól, nagysága arányos az oldatban jelenlévő komplex koncentrációjával, így az abszorpciót mérve következtetni tudunk az egyensúlyi koncentrációra és így a reakció egyensúlyi állandójára.

A reakció során az anyagok energiája is változik, és mivel az így termelődő hő is befolyásolja a reakciót, ezért az egyensúlyi koncentrációk függnének a hőmérséklettől. Különböző hőmérsékleten mérve az oldat abszorpciós tulajdonságait, meghatározható az egyensúlyi állandó hőmérsékletfüggése, amiből következtetni tudunk a reakció egyéb termodinamikai jellemzőire is.

A mérés eszközei

- 2,5 mM töménységű szalicilsav oldat
- ismeretlen töménységű vas-ammónium-szulfát oldat
- pipetta, küvetták
- Shimadzu UV-VIS-2101 PC spektrofotométer

A mérés menete

A mérés során 9 különböző oldatot készítünk szalicilsav és vas-ammónium-szulfát oldatok összekeverésével. Az első keverékben a két oldat térfogataránya 1:9, a másodikban 2:8 és így tovább. . .

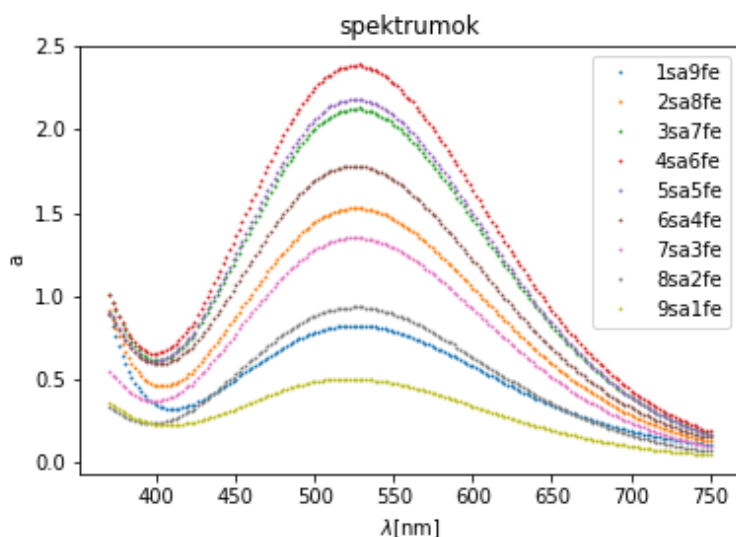
Az első mérés során minden oldatra megmérjük a rajta áteresztett fény abszorpciós spektrumát a spektrofotométer segítségével. Ezen a spektrumon fogjuk vizsgálni a várhatóan 460 nm és 590 nm között lévő maximumot, amiből a komplex koncentrációját határozzuk meg.

A második mérés során kiválasztjuk azt a mintát, amelyik esetében a legnagyobb volt a maximum értéke. Ezen minta esetében újra megmérjük az abszorpciós spektrumot, de különböző hőmérsékletek esetén 20 °C és 60 °C között 5 °C-onként. Mindegyik esetben meghatározva a legnagyobb abszorpciós spektrum maximumát, a mérés első részében kapott eredmények alapján kiszámolható az adott hőmérséklethez tartozó egyensúlyi állandó. Ennek meghatározva a hőmérsékletfüggését, már kiszámolhatók a keresett termodinamikai tulajdonságok.

Kiértékelés

Különböző minták vizsgálata szobahőmérsékleten

A mérés első részében a különböző keverési arányban előállított mintákon áteresztett fény abszorpciós spektrumát vizsgáltuk. A különböző arányban szalicilsavat és vasiont tartalmazó mintákra kapott eredmény az 1. ábrán látható. Az abszorpciónak maximuma van a vizsgált tartományban, és más maximum nincs a közelben.



1. ábra. A különböző arányú szalicilsavat és vasiont tartalmazó mintákon áteresztett fény abszorpciós spektrumai

További számolásokhoz az abszorpció maximális értékét is meg kell határoznunk. Ezt úgy tettük meg, hogy a maximum környékén másodfokú görbével közelítettük az $a(\lambda)$ összefüggést, és 460 nm valamint 590 nm közötti hullámhossztartományban $a = A(\lambda - B)^2 + C$ parabolát illesztettünk a mért pontokra. Mivel a görbének maximuma van, az illesztésből adódó A negatív, így az abszorpció maximális értéke az illesztésből kapott C -nek vehető. A különböző minták esetén kapott maximális abszorpciókat tartalmazza az 1. táblázat.

A jegyzetben hasonlóan bevezetjük a ξ , a c_0 , a ζ és a κ paramétereket, ahol ξ a mintákba bemért koncentrációkat paraméterezi, c_0 az eredetileg használt szalicilsav koncentrációja, ζ a mintában lévő komplex koncentrációjának aránya c_0 -hoz, κ pedig a Kc_0 szorzat, ahol K a reakció egyensúlyi állandója. Mivel a vas-ammónium-szulfát oldat koncentrációja nem ismert pontosan, ennek arányát c_0 -hoz jelölje a jegyzet alapján d .

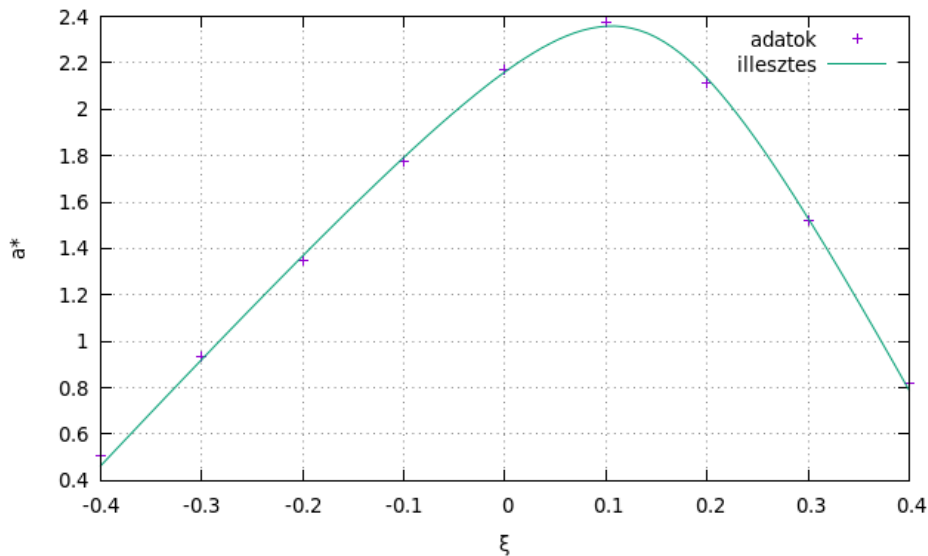
A mérésleírás alapján, ζ -ra az alábbi egyenlet teljesül:

$$0 = \kappa\zeta^2 + (-\kappa d/2 - \kappa d\xi - \kappa/2 + \kappa\xi - 1)\zeta + \kappa d/4 - \kappa d\xi^2$$

Mivel a Lambert–Beer-törvény miatt az abszorpció a_* maximuma arányos ζ -val, ezért az $a_*(\xi)$ összefüggés a fenti egyenlet megoldásául kapott $\zeta(\xi)$ összefüggéssel arányos. Ez alapján az 1. táblázat adataira $a_* = a \cdot \zeta(\xi, \kappa, d)$ görbe illeszthető a , κ és d paraméterekkel. Ezt a 2. ábra ábrázolja.

térfogatarány (Fe : Sa)	ξ	a_*	Δa_*
1:9	-0,4	0.50410	0.00072
2:8	-0,3	0.93147	0.00119
3:7	-0,2	1.3457	0.0017
4:6	-0,1	1.7747	0.0024
5:5	0,0	2.1723	0.0028
6:4	0,1	2.3732	0.0031
7:3	0,2	2.1149	0.0027
8:2	0,3	1.5233	0.0019
9:1	0,4	0.82247	0.00094

1. táblázat. Az abszorpciómaximumok a különböző minták esetében



2. ábra. Az abszorpció maximuma a különböző minták esetén. ξ a szalicilsav bemért koncentrációját leíró paraméter.

Az illesztésből kapott paraméterek értékei:

$$a = 8.36 \pm 0.23$$

$$\kappa = 39.2 \pm 8.1$$

$$d = 0.571 \pm 0.011$$

Ezekből kiszámolhatóak az alábbi, keresett paraméterek:

A vas-ammónium-szulfát oldat koncentrációja: $c_{\text{Fe}} = dc_0 = (1.428 \pm 0.003)mM$

A reakció egyensúlyi állandója: $K = \kappa/c_0 = (15.7 \pm 3.2)\frac{1}{mM}$

Az extinkciós állandó az 4:6 arányú szalicilsav-vasion mintában: $\varepsilon = \frac{a}{lc_0} = (3.34 \pm 0.09)\frac{1}{cm \cdot mM}$

A legnagyobb abszorpcióval rendelkező minta vizsgálata különböző hőmérséklete

A mérés második részében azzal a mintával dolgoztunk, aminek a legnagyobb volt az abszorpciója. Ez a 4:6 arányú szalicilsav-vasion minta volt. A mintát betettük a spektrofotométerbe, amit egy elektromos kályhával fűtöttünk. 20 °C és 60 °C között 5 °C-onként. Minden hőmérsékleten megmértük a minta abszorpciós spektrumát. A kapott spektrumok ezekben az esetekben is az 1. ábrához hasonló alakot mutattak. Az abszorpció maximális a_* értékét most is meghatároztuk parabolaillesztéssel minden hőmérsékletre, amikből a $z = a_*/(\varepsilon l)$ képlettel kiszámolható az oldatban lévő komplex koncentrációja (feltettük, hogy az extinkciós állandó nem változik a hőmérséklettel). Így az egyensúlyi állandó is meghatározható az alábbi módon: $K = \frac{z}{(x-z)(y-z)}$. A megmért és ezekből kiszámolt adatokat a 2. táblázat tartalmazza.

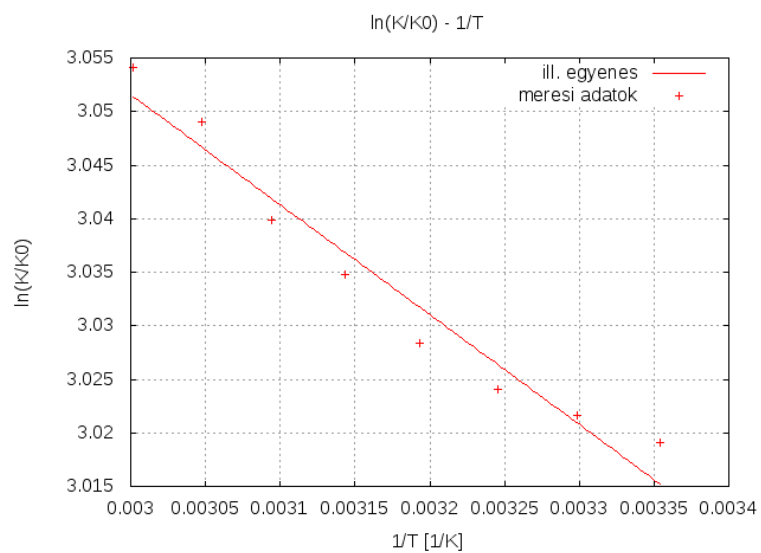
2. táblázat. A maximális abszorpció, és a belőle kiszámolt adatok a hőmérséklet függvényében

T [K]	$1/T$ [K]	a_*	z [mmol/dm ³]	K	$\ln K$
298.2	0.0033540	2.4164	0.050684	20.473	3.0191
303.2	0.0032987	2.4107	0.050564	20.524	3.0216
308.2	0.0032452	2.4051	0.050447	20.574	3.0240
313.2	0.0031934	2.3949	0.050233	20.665	3.0284
318.2	0.0031432	2.3801	0.049922	20.797	3.0348
323.2	0.0030945	2.3685	0.049680	20.903	3.0399
328.2	0.0030474	2.3477	0.049243	21.096	3.0491
333.2	0.0030017	2.3363	0.049004	21.202	3.0541

A van't Hoff-összefüggést integrálva T szerint azt kapjuk, hogy

$$\ln \frac{K}{c_0^p} = -\frac{\Delta h}{kT}$$

Ez alapján, az egyensúlyi állandó logaritmus és az abszolút hőmérséklet reciproka között lineáris kapcsolat van. Ábrázolva őket grafikonon, és egyenest illesztve rájuk az egyenes meredeksége: $m = (-102.643 \pm 9.139)[K]$. Az adatokat a 3. ábrán ábrázoltuk. Ez alapján a reakcióhő: $\Delta h = -k \cdot m = (1.416 \pm 0.054) \cdot 10^{-21}[J]$, tehát a reakció *exoterm*.



3. ábra. Az egyensúlyi állandó logaritmus a hőmérséklet reciprokának függvényében