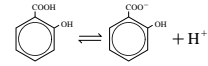


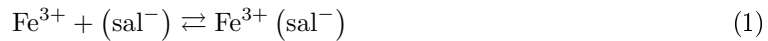
# Komplex egyensúlyi állandójának meghatározása spektrofotométerrel

Modern Fizika Laboratórium, 11. mérés

Amikor vasiont tartalmazó vas-ammónium-szulfát ( $\text{Fe}^{3+}(\text{NH}_4^+)(\text{SO}_4^{2-})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) oldatot összekeverünk szalicilsav (2-hidroxibenzóé sav) oldattal, akkor egy lila színű komplex képződik. Az oldószer mindkét esetben 2mM sósav (HCl), a pH értéke megközelítőleg 2,5. Ilyen körülmények között a szalicilsav hidroxil csoportja nem disszociál és a karboxil csoport ( $-\text{COOH}$ ) is csak részlegesen.



A komplexet a szalicilsav anionja képezi a vasionnal, a következő egyensúlyi reakció során:



Ha az A anyag koncentrációját  $[\text{A}]$  jelöli, akkor az asszociáció rátája  $k_1[\text{Fe}][\text{sal}]$ , míg a disszociációs ráta  $k_2[\text{komplex}]$ . Egyensúly esetén az asszociációs és disszociációs ráta egyenlő:

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

A (2) egyenlet kapcsolatot teremt az egyensúlyban lévő reakciókomponensek koncentrációi között:

$$\frac{[\text{komplex}]}{[\text{Fe}][\text{sal}]} = \frac{k_1}{k_2} = K, \quad (3)$$

ahol  $K$  a reakció egyensúlyi állandója.

Ha  $x$ ,  $y$  és  $z$  jelöli az oldatba bemért vas és szalicil, valamint a kialakult komplex koncentrációját, akkor az oldott állapotban lévő vas koncentrációja  $x - z$ . Hasonlóan, a komplexen kívüli szalicil koncentrációja  $y - z$ . Ezekkel a változókkal kifejezve az egyensúlyi állandó:

$$K = \frac{z}{(x - z)(y - z)}. \quad (4)$$

Azaz  $x$ ,  $y$  ismeretében és  $z$  mérésével  $K$  egyszerűen számolható.

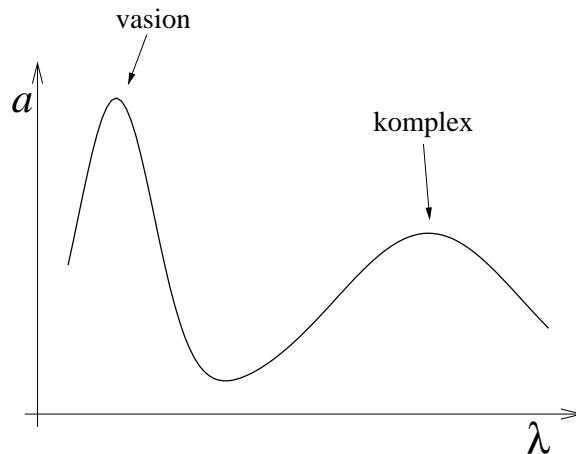
A komplex koncentrációjára abszorpciós spektrumok segítségével fogjunk következtetni. Amint az 1. ábra vázolja, a szalicilát-ionnak ebben a hullámhossztartományban nincs abszorpciója, a vashoz tartozó csúcs 350 nm alatt található, míg a komplexhez tartozó csúcs ( $\lambda_*$ ) 500 és 550 nm között van.

Ha az oldatban lévő anyagok abszorpciós csúcsai jól elkülönülnek, akkor az anyagra jellemző abszorpciós csúcs nagysága ( $a_* = a(\lambda_*)$ ) és az anyag koncentrációja között a Lambert – Beer-törvény teremt kapcsolatot:

$$a_* = a(\lambda_*) = \log_{10}(I_0/I) = \varepsilon \ell [\text{komplex}], \quad (5)$$

ahol  $I_0$  és  $I$  a beeső illetve átérésztett fény intenzitása,  $\varepsilon$  a komplex abszorpciós (extinkciós) állandója és  $\ell$  az optikai úthossz (a mintatartó kivetta szélessége). Vagyis,  $a_*$  és  $z$  között egy egyszerű egyenes arányosság áll fenn, amit (4) alapján az alábbi formában írhatunk:

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



1. ábra

A (6) kifejezésben az arányossági tényező értéke  $1/\varepsilon\ell$ . Mivel  $\varepsilon$  általában nem ismert, ezért a  $K$  egyensúlyi állandó értékét az alábbi módon, ekvimoláris ( $x + y = c_0 = \text{const}$ ) oldatok  $a_*$  abszorpció adataiból kétparaméteres görbeillesztéssel határozzuk meg.

A változókat  $c_0$ -hoz viszonyító dimenziótlan mennyiségeket vezetünk be:

$$x = (1/2 + \xi)c_0 \quad (7)$$

$$y = (1/2 - \xi)c_0 \quad (8)$$

$$z = \zeta c_0 \quad (9)$$

$$K = \kappa c_0 \quad (10)$$

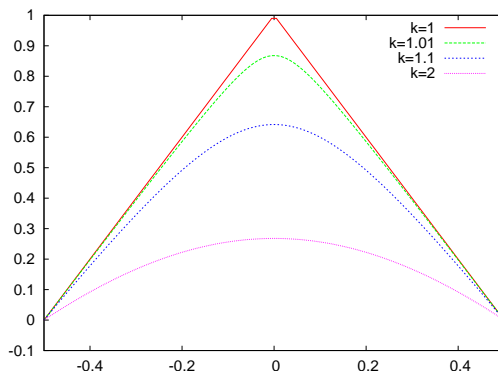
ahol  $-1/2 \leq \xi \leq 1/2$  a keverési arányt jellemzi,  $0 \leq \zeta \leq 1$  pedig megadja, hogy az oldat mekkora hányada alkot komplexet. Ezekkel az új változókkal a koncentrációk közötti (6) összefüggés az alábbi alakra hozható:

$$a_* \sim \zeta = \kappa [1/4 - \xi^2 + \zeta^2 - \zeta]. \quad (11)$$

A másodfokú egyenletet megoldva:

$$2\zeta = k \pm \sqrt{k^2 - 1 + 4\xi^2}, \quad (12)$$

ahol  $k = (1 + \kappa)/\kappa > 1$ . Mivel egykomponensű oldatok esetén nem képződik komplex,  $\xi = \pm 1/2$  esetén  $\zeta = 0$ . Ezért, (12)-ben a kisebbik gyököt kell megtartanunk. A bal oldalon álló  $f(k; \xi) = k - \sqrt{k^2 - 1 + 4\xi^2}$  kifejezés  $\xi$  függvényében a 2. ábrán vázolt görbeseret írja le. A görbék alakját a  $k$  paraméter határozza meg:



2. ábra.  $f(k; \xi)$  értékei  $\xi$  függvényében, a  $k$  paraméter néhány értékénél.

$$\lim_{k \rightarrow 1} f(k; \xi) = 1 - |\xi|. \quad (13)$$

$$\lim_{k \rightarrow \infty} f(k; \xi) \sim 1 - \xi^2 \quad (14)$$

A mérés során különböző oldatokat készítünk úgy, hogy  $x + y$  állandó maradjon. Ilyen oldatsorozatot legegyszerűbben azonos töménységű (2.5mM) kiindulási oldatok összekeverésével nyerünk. A kísérletileg meghatározott  $a_*$  értékeket a  $\xi$  keverési arány függvényében ábrázolva egy olyan görbét kapunk, ami (11) alapján arányos az  $f(k; \xi)$  kifejezéssel. Ha az arányossági tényezőt  $C$  jelöli, akkor a  $Cf(k; \xi)$  kétparaméteres kifejezés illesztésével  $k$ , majd abból a  $K$  egyensúlyi állandó is meghatározható. Az illesztési hibából, valamint  $x$ ,  $y$  és  $a_*$  hibájából  $K$  hibája megbecsülhető.

Felhasznált oldatok:

1. 2mM sósav oldat. Segítségével a többi oldatot oly módon készül, hogy a mérési hiba 0.003g-on belül legyen.
2. 2.5mM  $\text{Fe}^{3+}$  oldat (250ml 2mM HCl oldatban feloldva 0.301g vas-ammónium-szulfát).
3. 2.5mM szalicilsav oldat (250ml 2mM HCl oldatban feloldva 0.086g szalicilsav).

A mérés során referencia mintaként a sósav oldatot használjuk. Az alapvonalat úgy határozzuk meg, hogy a spektrométer mindkét mintatartójába a referencia oldatot töltjük. Az oldatsorozat elkészítéséhez az 1 : 9, 2 : 8, ..., 9 : 1 keverési arányokat javasoljuk.

Többparaméteres, nemlineáris illesztés a gnuplot programmal:

```
gnuplot> a=1
gnuplot> b=1
gnuplot> f(x,a,b)=a*sqrt(x+b)
gnuplot> fit f(x,a,b) "meres.dat" via a,b
gnuplot> plot "meres.dat" with points, f(x,a,b) with lines
```