

11. Spektrofotometria

Czirók András, Kovács Bianka

2020. augusztus

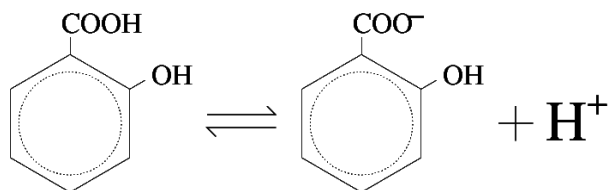
Tartalomjegyzék

1. Elméleti bevezetés	2
2. Egyensúlyi állandó meghatározása ekvimoláris oldatok keverékeiből	4
3. Egyensúlyi állandó meghatározása eltérő töménységű oldatok keverékeiből	6
4. Az egyensúlyi állandó hőmérsékletfüggése	7
4.1. Le Chatelier-elv	7
4.2. Standard reakcióhő és standard reakcióentropia	8
5. Spektrofotométer	11
6. Gyakorló kérdések	13
7. Feladatok	14

1. Elméleti bevezetés

Látható és ultraibolya tartományban végzett spektroszkópai méréseket gyakran alkalmaznak oldatkomponensek koncentrációjának meghatározására. A laboratóriumi gyakorlat során egy elegysorozat abszorpciós spektrumaiból egy nemlineáris, többparaméteres görbeillesztési eljárást alkalmazva meghatározzuk egy kémiai reakció egyensúlyi állandóját. Emellett az egyensúlyi állandó hőmérsékletfüggése alapján megvizsgáljuk a reakció termodinamikai jellemzőit.

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-hidroxi-benzoész, 1. ábra) oldattal, akkor egy lila színű komplex képződik. A komplexet a szalicilsav anionja képezi a vasionnal az (1) reverzibilis reakció során. Az oldószer mindkét oldat esetében 2 mM koncentrációjú sósav (HCl vizes oldata), amelynek a pH értéke megközelítőleg 2.5. Ilyen körülmények között a szalicilsav hidroxilcsoportja ($-\text{OH}$) nem disszociál és a karboxilcsoport ($-\text{COOH}$) is csak részlegesen.



1. ábra. Szalicilsav



Kémiai egyensúly esetén a reakció összes résztvevőjének koncentrációja időben állandó marad, miközben folyamatosan zajlik átalakulás (*dinamikus egyensúly*). Ez úgy valósul meg, hogy a reakció egyensúlyi állapotában az (egységnyi térfogatban) időegység alatt végbemenő asszociációk¹ és disszociációk² száma egyenlő, vagyis az egyensúlyi $[\text{Fe}^{3+}]$, $[\text{sal}^-]$ és [komplex] koncentrációkra teljesül a (2) egyenlőség. Az itt szereplő k_1 az asszociációs, k_2 pedig a disszociációs reakció sebességi együtthatója. Az egyensúlyi koncentrációviszonyokat a (3) képlettel definiált K egyensúlyi állandó jellemzi. Az egyensúly

¹Ha a reagensek egyenletesen töltik ki a teret, akkor egy adott helyen egy Fe^{3+} részecske előfordulásának valószínűsége arányos a $[\text{Fe}^{3+}]$ koncentrációval, egy sal^- részecske előfordulásának valószínűsége pedig arányos a $[\text{sal}^-]$ koncentrációval. Mivel a reagensek egymástól függetlenül mozognak, így két reagens együttes előfordulása egy adott helyen (ami az asszociációs reakció szükséges feltétele) a koncentrációk $[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{sal}^-]$ szorzatával arányos valószínűségű.

²Ha minden egyes komplex molekula egységnyi idő alatt azonos valószínűséggel bomlik fel, akkor az időegység alatt az oldat térfogategységében bekövetkező disszociációk száma a térfogategységben lévő komplexek számával, azaz a [komplex] koncentrációval arányos.

(2) feltétele alapján a reakció egyensúlyi állandója a reakciósebességi együtthatókkal a (4) alakban fejezhető ki.

$$k_1[\text{Fe}^{3+}][\text{sal}^-] = k_2[\text{komplex}] \quad (2)$$

$$K = \frac{[\text{komplex}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{sal}^-]} \quad (3)$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} \quad (4)$$

Ha ismerjük a vas-ammónium-szulfát oldat és a szalicilsav oldat összeöntésével kapott elegyben a vas- illetve a szalicilátionok kezdeti (a reakció beindulása előtti, *bemérési*) $c_{\text{Fe}}^{\text{elegy}}$ és $c_{\text{sal}}^{\text{elegy}}$ koncentrációját, akkor az elegyben zajló reakció egyensúlyi állandójának meghatározásához elegendő a $\text{Fe}^{3+}\text{sal}^-$ molekula egyensúlyi koncentrációját (jelölése: [komplex]) megmérni, ugyanis a K egyensúlyi állandó (3) definíciója az (5) alakra hozható. Ez az átalakítás azon alapul, hogy az (1) reakcióegyenlet szerint minden egyes komplex kialakításában egy vasion és egy szalicilátion vesz részt, azaz ahogy a komplexek száma a kezdeti nulláról az egyensúlyi értékre nő, mindkét reagensből a komplexek egyensúlyi számával megegyező darab alakul át.

$$K = \frac{[\text{komplex}]}{(c_{\text{Fe}}^{\text{elegy}} - [\text{komplex}])(c_{\text{sal}}^{\text{elegy}} - [\text{komplex}])}. \quad (5)$$

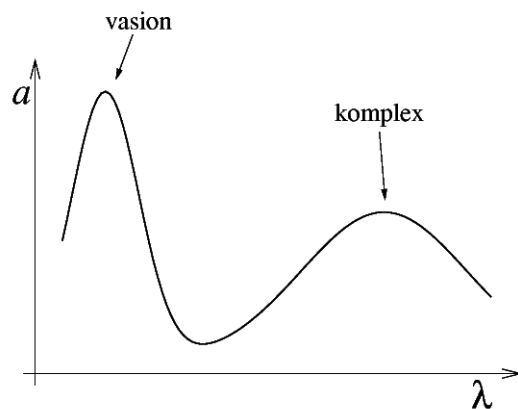
Ha $F : S$ térfogatarányban keverünk össze c_{Fe} koncentrációjú vas-ammónium-szulfát oldatot c_{sal} koncentrációjú szalicilsav oldattal, akkor a kapott elegyben a vas- és a szalicilátionok $c_{\text{Fe}}^{\text{elegy}}$ és $c_{\text{sal}}^{\text{elegy}}$ bemérési koncentrációja a (6) és a (7) képlet alapján számítható ki, ahol $n_{\text{Fe}}^{\text{elegy}}$ és $n_{\text{sal}}^{\text{elegy}}$ a vas- és a szalicilátionok kezdeti anyagmennyisége az elegyben, $V_{\text{Fe}}^{\text{elegy}} = \frac{F}{F+S} \cdot V_{\text{elegy}}$ és $V_{\text{sal}}^{\text{elegy}} = \frac{S}{F+S} \cdot V_{\text{elegy}}$ a vas-ammónium-szulfát oldatból illetve a szalicilsav oldatból az elegybe öntött térfogat, $V_{\text{elegy}} = V_{\text{Fe}}^{\text{elegy}} + V_{\text{sal}}^{\text{elegy}}$ pedig a kapott elegy térfogata³.

$$c_{\text{Fe}}^{\text{elegy}} = \frac{n_{\text{Fe}}^{\text{elegy}}}{V_{\text{elegy}}} = \frac{c_{\text{Fe}} \cdot V_{\text{Fe}}^{\text{elegy}}}{V_{\text{elegy}}} = c_{\text{Fe}} \cdot \frac{F}{F+S}. \quad (6)$$

$$c_{\text{sal}}^{\text{elegy}} = \frac{n_{\text{sal}}^{\text{elegy}}}{V_{\text{elegy}}} = \frac{c_{\text{sal}} \cdot V_{\text{sal}}^{\text{elegy}}}{V_{\text{elegy}}} = c_{\text{sal}} \cdot \frac{S}{F+S}. \quad (7)$$

A komplex egyensúlyi koncentrációjára abszorpciós spektrumok segítségével fogunk következtetni. Az abszorbanciát a (8) képlet definiálja, ahol I_0 és I_t a beeső illetve az átérésztett (transzmittált) fény intenzitása. Nagyobb abszorbancia esetén a mintát

³Itt feltételeztük, hogy az elegyedés ideális, így a térfogat változása az elegyítés során (az ún. elegyedési térfogat) 0. A reális elegyek esetén a térfogat nem additív mennyiség.



2. ábra. A vizsgált abszorpciós spektrum (a abszorbancia a λ hullámhossz függvényében).

megvilágító fény intenzitásához képest kisebb az átjutó fény intenzitása. Különböző molekulák különböző energiájú fotonokkal gerjeszthetők, így az elegyben lévő különböző oldott anyagok más-más λ hullámhosszú fényt nyelnek el. Amint a 2. ábra vázolja, a szalicilátióznak a laborgyakorlat során vizsgált hullámhossztartományon nincs abszorpciója. A vas abszorpciós csúcsa 350 nm alatt található, míg a komplexhez tartozó csúcs 500 – 550 nm között van.

$$a(\lambda) = \log_{10} \left(\frac{I_0(\lambda)}{I_t(\lambda)} \right) \quad (8)$$

Egy adott oldott anyaghoz tartozó abszorpciós csúcsnak a többi oldott anyag abszorpciós csúcsától jól elkülönülő részein mért magassága arányos a szóban forgó anyag koncentrációjával – ezt fejezi ki a Lambert–Beer-törvény, amely a vizsgált komplexre nézve a (9) alakban írható fel. Az itt szereplő $\varepsilon_{\text{komplex}}(\lambda)$ a komplexnek a λ hullámhosszú fényre vonatkozó abszorpciós (avagy extinkciós) állandója és ℓ az az úthossz, amit a fény az elegyben megtesz, vagyis a mintatartó kivetta szélessége.

$$a_{\text{komplex}}(\lambda) = \varepsilon_{\text{komplex}}(\lambda) \cdot \ell \cdot [\text{komplex}] \quad (9)$$

2. Egyensúlyi állandó meghatározása ekvimoláris oldatok keverékeiből

Ha ekvimoláris oldatokat keverünk össze, azaz az elegyeket azonos, \tilde{c} koncentrációjú vasammónium-szulfát oldatból és szalicilsav oldatból képezzük, akkor a komplex képződési reakciójának K egyensúlyi állandója kétparaméteres görbeillesztéssel határozható meg. Ennek belátásához elsőként vezessük be a $0 < \kappa$, a $0 \leq \gamma < 1$ és a $-1/2 \leq \xi \leq 1/2$

dimenziótlan mennyiségeket a (10), a (11) és a (12) képlet szerint! Mivel jelen esetben a kiindulási oldatok koncentrációja $c_{\text{Fe}} = c_{\text{sal}} = \tilde{c}$, így a ξ keverési arány (12) definícióját felhasználva a vasionok $c_{\text{Fe}}^{\text{elegy}}$ bemérési koncentrációja a (6) kifejezés alapján a (13), a szalicilátionok $c_{\text{sal}}^{\text{elegy}}$ bemérési koncentrációja pedig a (7) egyenlőségnek megfelelően a (14) képlettel írható fel.

$$K := \kappa/\tilde{c} \quad (10)$$

$$[\text{komplex}] := \gamma\tilde{c} \quad (11)$$

$$\xi := \frac{F - S}{2(F + S)} = \frac{F}{F + S} - \frac{1}{2} = \frac{1}{2} - \frac{S}{F + S} \quad (12)$$

$$c_{\text{Fe}}^{\text{elegy}} = (1/2 + \xi)\tilde{c} \quad (13)$$

$$c_{\text{sal}}^{\text{elegy}} = (1/2 - \xi)\tilde{c} \quad (14)$$

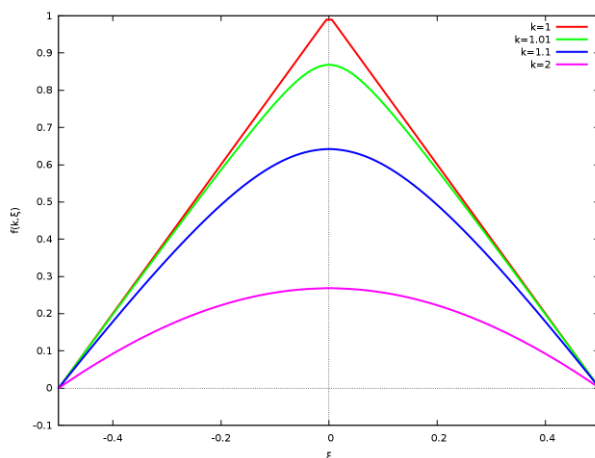
Az (5) egyenlet szerint $[\text{komplex}] = K \cdot (c_{\text{Fe}}^{\text{elegy}} - [\text{komplex}]) \cdot (c_{\text{sal}}^{\text{elegy}} - [\text{komplex}])$. Ezt az újonnan bevezetett κ , γ és ξ változókra átírva a (15) másodfokú egyenletet kapjuk a γ -ra vonatkozóan, melyet megoldva γ felírható a ξ keverési arány függvényeként a (16) képlettel, ahol $k = (1 + \kappa)/\kappa > 1$. Mivel egykomponensű oldatok esetén nem képződik komplex, ezért $\xi = \pm 1/2$ esetén $\gamma = 0$. Ennek megfelelően a (16) képletben a kisebbik gyököt kell megtartanunk, ami a 3. ábrán vázolt görbesereget írja le. A görbék alakját a k paraméter határozza meg, a $k \rightarrow 1$ határesetben $k - \sqrt{k^2 - 1 + 4\xi^2} \rightarrow 1 - 2|\xi|$, a $k \rightarrow \infty$ határesetben pedig $k - \sqrt{k^2 - 1 + 4\xi^2} \sim \text{const} - \xi^2$.

$$\gamma = \kappa [1/4 - \xi^2 + \gamma^2 - \gamma]. \quad (15)$$

$$2\gamma = k \pm \sqrt{k^2 - 1 + 4\xi^2} \quad (16)$$

A (9) Lambert–Beer-törvény és γ (11) definíciója alapján $a_{\text{komplex}}(\lambda) = \varepsilon_{\text{komplex}}(\lambda) \cdot \ell \cdot \gamma \cdot \tilde{c}$. Felhasználva a kapott $\gamma = (k - \sqrt{k^2 - 1 + 4\xi^2})/2$ képletet a komplexnek a λ hullámhossznál mért $a_{\text{komplex}}(\lambda)$ abszorbanciája a (17) alakban felírható a ξ keverési arány függvényeként, ahol $E(\lambda) = \varepsilon_{\text{komplex}}(\lambda) \cdot \ell \cdot \tilde{c}$. Tehát különböző ξ keverési arányú elegyekre egy adott λ hullámhossznál megmérve a komplex $a_{\text{komplex}}(\lambda)$ abszorbanciáját, majd a mért abszorbanciákat a ξ keverési arány függvényében ábrázolva egy olyan görbét kapunk, amelyre a (17) függvény illeszthető. Az illesztés $E(\lambda)$ és k paramétereinek ismeretében a komplexnek a vizsgált λ hullámhosszra vonatkozó $\varepsilon_{\text{komplex}}(\lambda)$ extinkciós állandója és a komplex képződési reakciójának K egyensúlyi állandója már egyszerűen meghatározható.

$$a_{\text{komplex}}(\lambda) = E(\lambda) \cdot \frac{k - \sqrt{k^2 - 1 + 4\xi^2}}{2} \quad (17)$$



3. ábra. $k - \sqrt{k^2 - 1 + 4\xi^2}$ a ξ keverési arány függvényében a $k = (1 + \kappa)/\kappa$ paraméter néhány értékénél.

3. Egyensúlyi állandó meghatározása eltérő töménységű oldatok keveréseiből

Tegyük fel, hogy az elegyek elkészítéséhez használt szalicilsav oldat koncentrációja $c_{\text{sal}} = \tilde{c}$, a vas-ammónium-szulfát oldat töménysége pedig ismeretlen, $c_{\text{Fe}} = d \cdot \tilde{c}$. Ekkor az előző fejezetben leírt, azonos koncentrációjú kiindulási oldatokra (a $c_{\text{Fe}} = c_{\text{sal}}$, azaz a $d = 1$ esetre) vonatkozó levezetést ki kell terjeszteni tetszőleges d koncentrációarányra. Ebben az általánosított esetben a d koncentrációarányal együtt már összesen három paraméter jellemzi a görbét, amelyet illeszteni kell az abszorbancia-keverési arány függvényre ahhoz, hogy meghatározzuk a komplex képződési reakciójának K egyensúlyi állandóját.

A (6) és a (7) képlet, valamint a ξ keverési arány (12) definíciója alapján a $c_{\text{Fe}} = d \cdot \tilde{c}$ és $c_{\text{sal}} = \tilde{c}$ koncentrációjú kiindulási oldatok $F : S$ térfogatarányú összeöntésével kapott elegyben a reakció beindulása előtti koncentrációja a vasionoknak a (18), a szalicilátionoknak pedig a (19) kifejezéssel adható meg. Ezeket, valamint a (10) és a (11) definíciókat felhasználva az (5) egyenlet a (20) alakra hozható, amit nullára rendezve a (21) kifejezésre jutunk. Ezt megoldva γ -ra (ismét a kisebbik gyököt megtartva), majd a megoldást γ (11) definíciójának megfelelően behelyettesítve a (9) Lambert–Beer-törvénybe a (22) függvényt kapjuk, melynek a ξ keverési arány függvényében a vizsgált λ hullámhossznál megmért $a_{\text{komplex}}(\lambda)$ abszorbanciákból kirajzolódó görbére történő illesztésével a három ismeretlen paraméter, vagyis $E(\lambda) = \varepsilon_{\text{komplex}}(\lambda) \cdot \ell \cdot \tilde{c}$, $\kappa = K \cdot \tilde{c}$ és $d = c_{\text{Fe}}/c_{\text{sal}}$ meghatározható.

$$c_{\text{Fe}}^{\text{elegy}} = (1/2 + \xi)d\tilde{c} \quad (18)$$

$$c_{\text{sal}}^{\text{elegy}} = (1/2 - \xi)\tilde{c} \quad (19)$$

$$\gamma = \kappa [(1/2 + \xi)d - \gamma] [1/2 - \xi - \gamma] \quad (20)$$

$$0 = \kappa\gamma^2 + (-\kappa d/2 - \kappa d\xi - \kappa/2 + \kappa\xi - 1)\gamma + \kappa d/4 - \kappa d\xi^2 \quad (21)$$

$$a_{\text{komplex}}(\lambda) = E(\lambda) \cdot \frac{\kappa d/2 + \kappa d\xi + \kappa/2 - \kappa\xi + 1 - \sqrt{(-\kappa d/2 - \kappa d\xi - \kappa/2 + \kappa\xi - 1)^2 - 4\kappa(\kappa d/4 - \kappa d\xi^2)}}{2\kappa} \quad (22)$$

A gnuplot programmal az illesztés menete:

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

(Itt $f(x,k,d,E)$ a különböző keverési arányok esetén a vizsgált hullámhossznál leolvasott abszorbanca értékeket, x a ξ keverési arányt, k pedig a κ paramétert jelöli.)

4. Az egyensúlyi állandó hőmérsékletfüggése

4.1. Le Chatelier-elv

A *Le Chatelier-elv* (Le Chatelier–Braun-elv, a legkisebb kényszer elve) egy tapasztalati törvényszerűség, amely szerint az egyensúlyban lévő rendszer a megzavarásra úgy válaszol, hogy a zavarás hatásai mérséklődjenek, vagyis a rendszerben a zavarás hatásai ellen ható folyamatok erősödnek fel. Például ha egy reverzibilis reakció valamely résztvevőjét a kémiai egyensúly beállta (az oda- és a visszaalakulás sebességének kiegyenlítődése) után eltávolítjuk a rendszerből, akkor a rendszer igyekszik pótolni ezt az anyagot, tehát az eltávolított anyag termelődése fokozódik. Idővel persze újra kialakul egy egyensúlyi állapot (az ellentétes irányú reakciók sebessége újra kiegyenlítődik), amelyben ugyan a reakcióban részt vevő anyagok egyensúlyi koncentrációja eltér a zavarást megelőző egyensúlyi állapotban megfigyelhetőtől, viszont az egyensúlyi állandó az eredetivel megegyező⁴. Ha a rendszerrel hőt közlünk, akkor a Le Chatelier-elv szerint a betáplált hőt

⁴Egy adott reakcióra vonatkozó K egyensúlyi állandó csak a T hőmérséklettől és a p nyomástól függ, a reakcióban részt vevő anyagok kiindulási koncentrációitól nem.

felemésztő, azaz az endoterm reakció irányába tolódik el az egyensúly⁵, vagyis a magasabb hőmérsékleten kialakuló egyensúlyi állapotban a hőemésztő folyamatban képződő anyag nagyobb, az ellentétes irányú, hőtermelő (exoterm) folyamatban képződő anyag pedig kisebb mennyiségben lesz jelen, mint az alacsonyabb hőmérséklet melletti egyensúlyban. Így pl. ha egy reverzibilis reakcióban a terméknek tekintett anyagok endoterm folyamatban keletkeznek a reagensek tekintett anyagokból, akkor a hőmérséklet emelkedésével a termékek egyensúlyi koncentrációja megnő és a reagenseké lecsökken, vagyis az ezek hányadosaként definiált egyensúlyi állandó növekszik.

4.2. Standard reakcióhő és standard reakcióentrópia

A G szabadentalpia (Gibbs-féle szabadenergia) az U belső energia, a p nyomás, a V térfogat, a T abszolút hőmérséklet és az S entrópia, avagy az i anyagra vonatkozó μ_i kémiai potenciál és N_i részecskeszám ismeretében a (23) összefüggéssel fejezhető ki. A μ_i kémiai potenciált a (24) képlet definiálja, értéke megegyezik a rendszer aktuális G szabadentalpiájának egy újabb i típusú részecske behelyezésekor bekövetkező megváltozásával. Híg oldatok ($c_i \rightarrow 0$) esetén – azaz amikor az oldott anyag részecskéi közötti kölcsönhatás elhanyagolható – az i oldott anyag kémiai potenciálját a (25) összefüggés adja meg, ahol μ_i^o az i oldott anyag standard körülmények között⁶ vett kémiai potenciálja, $k_B = 1.380649 \cdot 10^{-23}$ J/K a Boltzmann-állandó, T a rendszer abszolút hőmérséklete, c_i az i anyag koncentrációja az oldatban és $c_o = 1$ mol/dm³.

$$G = U + pV - TS = \sum_i \mu_i N_i \quad (23)$$

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial N_i} \quad (24)$$

$$\mu_i = \mu_i^o + k_B T \ln \left(\frac{c_i}{c_o} \right) \quad (25)$$

Állandó T hőmérsékleten és p nyomáson azok a folyamatok mennek végbe spontán, amelyek során a rendszer szabadentalpiája csökken. A G szabadentalpia teljes differenciálja a (23) definíció alapján $dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$, amelybe behelyettesítve

⁵Fontos megjegyezni, hogy a hőmérséklet növelése minden reakciót gyorsít (magasabb hőmérsékleten több molekula tesz szert az átalakuláshoz szükséges aktiválási energiára – lásd a Boltzmann-eloszlást –, valamint több aktivált komplex alakul tovább terméké), csak a hőemésztő reakciók sebességét nagyobb mértékben növeli, mint a hőtermelőkéét.

⁶Az i oldott anyag standard állapota egy *fiktív* állapot, amelyben $c_i = c_o = 1$ mol/dm³, de az oldott anyag részecskéi közötti kölcsönhatástól a nem túl kis c_i koncentráció ellenére is el lehet tekinteni, vagyis érvényes a (25) összefüggés. Így a standard állapotban a várakozásoknak megfelelően $\mu_i = \mu_i^o + k_B T \ln \left(\frac{c_o}{c_o} \right) = \mu_i^o + k_B T \cdot 0 = \mu_i^o$ adódik. Egy adott i oldott anyagra vonatkozó μ_i^o standard kémiai potenciál értéke a T hőmérséklettől, a p nyomástól és az oldószer anyagi minőségétől is függ.

a termodinamika fundamentális egyenletét ($dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i$) a (26) kifejezés adódik. Ez alapján állandó hőmérsékleten ($dT = 0$) és nyomáson ($dp = 0$) a rendszer szabadentalpiájának $dG \neq 0$ megváltozása részecskeszámok változásából ($dN_i \neq 0$) adódik, ami pl. kémiai reakció vagy fázisátalakulás során következhet be. Jelen mérés szempontjából a szabadentalpia jelentősége tehát abban rejlik, hogy a $dG < 0$ feltételen keresztül meghatározza az anyagátalakulás spontán irányát⁷ egy állandó hőmérsékleten és nyomáson zajló reverzibilis kémiai reakció esetén.

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dN_i \quad (26)$$

Egy reakciólépés során reagensek eltűnnek, reakciótermékek pedig megjelennek a rendszerben – az ezalatt bekövetkező szabadentalpia-változást, azaz a $\Delta_r G$ reakció-szabadentalpiát a (27) képlet adja meg, ahol ν_i az i anyag sztöchiometriai együtthatója, vagyis az i típusú részecskék számának megváltozása egy reakciólépésben (reagensekre negatív, termékekre pozitív). A kémiai egyensúly állapotában bár oda-vissza zajlik az átalakulás, azonban eközben a rendszer szabadentalpiája nem változik (termodinamikai egyensúlyban G értéke minimális és $dG = 0$), azaz a $\Delta_r G$ reakció-szabadentalpia 0. Ez a kémiai egyensúly termodinamikai feltétele, amely oldott anyagok reakciójára nézve a (25) és a (27) kifejezések felhasználásával a (28) alakban írható fel. Az itt szereplő első összeg, vagyis a termékek és a reagensek standard körülmények között vett kémiai potenciáljainak a különbsége az ún. standard reakció-szabadentalpia (szokásos jelölése $\Delta_r G^\circ$). A második összeg *egyensúlyban*⁸ a (29) módon kifejezhető a reakció K egyensúlyi állandójával. Itt bevezettük a $\nu := \sum_i \nu_i$ jelölést – pl. az (1) reakció esetén $\nu_{\text{Fe}^{3+}} = -1$, $\nu_{\text{sal}^-} = -1$ és $\nu_{\text{komplex}} = +1$, tehát $\nu = -1$. Ezek alapján megállapítható, hogy a kémiai egyensúly állapotában olyan koncentrációk jellemzik a rendszert, amelyekből képezett K egyensúlyi állandó kielégíti a (30) egyenletet.

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (27)$$

$$\sum_i \nu_i \mu_i^\circ + k_B T \sum_i \ln \left(\frac{c_i}{c_o} \right)^{\nu_i} = 0 \quad (28)$$

$$\sum_i \ln \left(\frac{c_i}{c_o} \right)^{\nu_i} = \ln \left(\prod_i \left(\frac{c_i}{c_o} \right)^{\nu_i} \right) = \ln \left(\frac{K}{\prod_i c_o^{\nu_i}} \right) = \ln \left(\frac{K}{c_o^{\sum_i \nu_i}} \right) := \ln \left(\frac{K}{c_o^\nu} \right) \quad (29)$$

$$\ln \left(\frac{K}{c_o^\nu} \right) = - \sum_i \frac{\nu_i \mu_i^\circ}{k_B T} \quad (30)$$

⁷Egy reverzibilis kémiai reakció esetén valójában folyamatosan zajlik anyagátalakulás mindkét irányban, a negatív szabadentalpia-változás csupán az *eredő* átalakulási irányt jelöli ki.

⁸Az egyensúlyi állandót definiáló képletben az *egyensúlyi* koncentrációk szerepelnek!

A kémiai potenciál (24) definíciója alapján a (30) egyenletben szereplő μ_i^o standard kémiai potenciál felírható a (31) módon, ahol G^o , H^o és S^o a standard körülmények között lévő rendszer szabadentalpiája, entalpiája illetve entrópiája. Itt a második egyenlőségénél felhasználtuk, hogy a szabadentalpia $G = H - TS$ alakban kifejezhető a $H = U + pV$ entalpiával (lásd a (23) képletet). A H entalpia jelentősége abban rejlik, hogy állandó nyomáson lezajló folyamatoknál (pl. egy kémiai reakciónál) a rendszer ΔH entalpiaváltozása megegyezik a rendszer által felvett (pozitív) vagy leadott (negatív) hővel.

$$\mu_i^o = \frac{\partial G^o}{\partial N_i} = \frac{\partial H^o}{\partial N_i} - T \cdot \frac{\partial S^o}{\partial N_i} \quad (31)$$

A standard állapotban végbemenő reakciólépést kísérő, azaz *standard* reakcióhőt a (32) képlet definiálja, ahol Δh_i^o a rendszernek egy i típusú részecske megjelenését kísérő entalpiaváltozása standard állapotban. Ugyanígy definiálhatjuk a standard reakcióentrópiát is: a (33) képletben Δs_i^o a rendszernek egy i típusú részecske megjelenését kísérő entrópiaváltozása standard állapotban. Híg oldatok esetén – mivel az oldott anyag molekuláiból kevés van jelen a rendszerben, tehát az oldott anyag minden új részecskéje gyakorlatilag ugyanolyan, oldószeres környezetbe érkezik – feltételezhető, hogy az oldott anyag egy újabb molekulájának megjelenése mindig ugyanannyival változtatja meg a rendszer entalpiáját és entrópiáját, azaz a $\partial H^o/\partial N_i$ és a $\partial S^o/\partial N_i$ deriváltak értéke nem függ az oldott anyag aktuális mennyiségétől, így mindegyik (akárhányadik) i típusú részecske megjelenéséhez ugyanazt az egy részecskére jutó Δh_i^o hőt és Δs_i^o entrópiaváltozást rendelhetjük. Ennek fényében a (31) összefüggés helyett a (34) kifejezés használható. Ezt, valamint a (32) és a (33) definíciókat felhasználva a kémiai egyensúly termodinamikai feltételéből levezetett (30) egyenletből a (35) összefüggésre jutunk, amelynek a T hőmérséklet szerinti (36) deriváltját⁹ van 't Hoff-összefüggésként szokás emlegetni. Erről leolvasható, hogy ha egy reverzibilis reakcióban a terméknek tekintett anyagok endoterm folyamatban keletkeznek a reagensnek tekintett anyagokból ($\Delta_r H^o > 0$), akkor a T hőmérséklet emelkedésével a K egyensúlyi állandó nő ($\partial K/\partial T > 0$), míg exoterm terméképződés ($\Delta_r H^o < 0$) esetén magasabb hőmérsékleten az egyensúlyi állandó kisebb ($\partial K/\partial T < 0$).

$$\Delta_r H^o = \sum_i \nu_i \Delta h_i^o \quad (32)$$

$$\Delta_r S^o = \sum_i \nu_i \Delta s_i^o \quad (33)$$

$$\mu_i^o = \Delta h_i^o - T \cdot \Delta s_i^o \quad (34)$$

⁹A látszat ellenére a (36) egyenlet levezetéséhez *nem* szükséges feltételezni, hogy a $\Delta_r H^o$ standard reakcióhő és a $\Delta_r S^o$ standard reakcióentrópia a T hőmérséklettől független.

$$\ln\left(\frac{K}{c_o^\nu}\right) = -\frac{\Delta_r H^o}{k_B T} + \frac{\Delta_r S^o}{k_B} \quad (35)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln\left(\frac{K}{c_o^\nu}\right) = \frac{\Delta_r H^o}{k_B T^2} \quad (36)$$

A (35) egyenlet alapján a K egyensúlyi állandó T hőmérséklettől való függésének ismeretében meghatározható a $\Delta_r H^o$ standard reakcióhő és a $\Delta_r S^o$ standard reakcióentropia. Ezekkel $\Delta_r G^o = \Delta_r H^o - T \cdot \Delta_r S^o$ alakban felírható a korábban a $\sum_i \nu_i \mu_i^o$ összeggel kifejezett standard reakció-szabadentalpia, amely a (25) és a (27) összefüggések értelmében a (37) képlet¹⁰ szerinti kapcsolatban áll a spontán anyagátalakulás eredő irányát meghatározó $\Delta_r G$ reakció-szabadentalpiával.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^o + k_B T \ln\left(\prod_i \left(\frac{c_i}{c_o}\right)^{\nu_i}\right) \quad (37)$$

5. Spektrofotométer

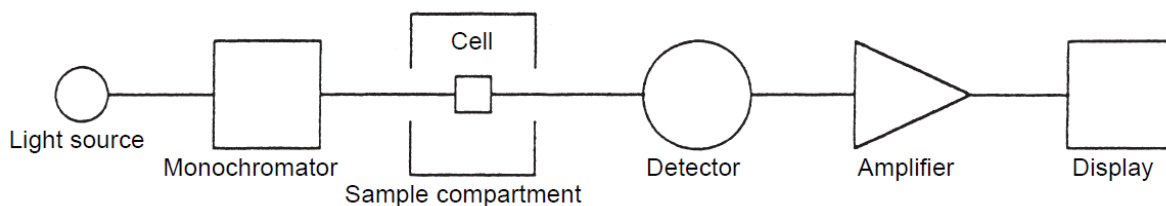
A spektrofotométer egy széles spektrumú fényforrásból származó, monokromátoron átvezetett nyalábot bocsát át a mintát tartalmazó küvetta és fotodetektorral méri az adott hullámhossznál áteresztett intenzitást. A (38) képletből látható, hogy egy oldott anyag a_{oa} abszorbanciája az I_0 beeső intenzitás megmérése nélkül meghatározható, ha az oldaton (pontosabban a küvetta, az oldószer és az oldott anyag együttesén) átjutó I_t^{oldat} intenzitáson kívül a referencia minta (küvetta+tiszta oldószer) által áteresztett I_t^{ref} intenzitást is megmérjük ugyanakkora I_0 beeső intenzitás mellett.

$$\begin{aligned} a_{oa}(\lambda) &= a_{oldat}(\lambda) - a_{ref}(\lambda) = \log_{10}\left(\frac{I_0(\lambda)}{I_t^{oldat}(\lambda)}\right) - \log_{10}\left(\frac{I_0(\lambda)}{I_t^{ref}(\lambda)}\right) = \\ &= \log_{10}\left(\frac{I_0(\lambda) \cdot I_t^{ref}(\lambda)}{I_t^{oldat}(\lambda) \cdot I_0(\lambda)}\right) = \log_{10}\left(\frac{I_t^{ref}(\lambda)}{I_t^{oldat}(\lambda)}\right) \end{aligned} \quad (38)$$

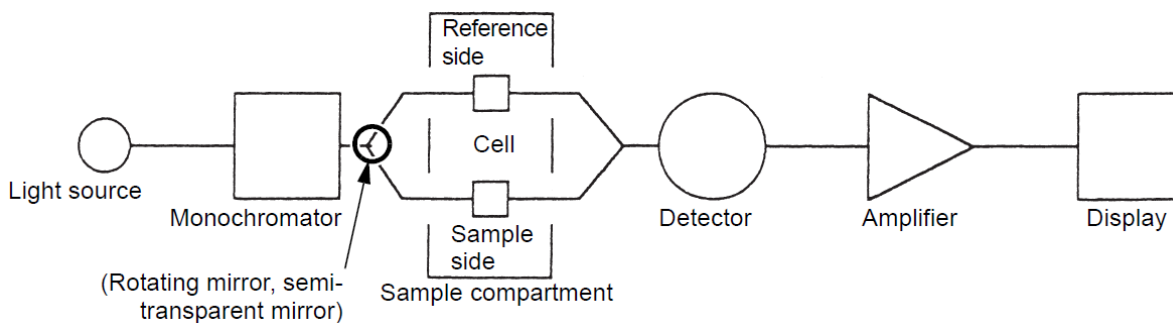
Egyutas spektrofotométer (4. ábra) esetén egy oldott anyag abszorbanciájának meghatározásához két mérést kell elvégezni egymás után: egyet a referencia mintával, egyet pedig a vizsgálandó oldattal. Itt a fényforrás időbeli változása (pl. a lámpák melege) problémát okozhat, hiszen emiatt az oldatnál alkalmazott beeső intenzitás eltérhet a referenciánál használttól.

¹⁰Itt c_i/c_o az i típusú részecske *aktuális* (nem feltétlenül egyensúlyi) dimenzióatlanított koncentrációja. A kémiai egyensúly állapotában (amikor $\Delta_r G = 0$) természetesen az egyensúlyi koncentrációkat kell beírni a (37) képletbe – ekkor a logaritmusban a dimenzióatlanított egyensúlyi állandó jelenik meg.

A kétutas spektrofotométer (5. ábra) a monokromatikus fényt két nyalábra osztja. Ez az osztás történhet félig áteresztő tükörrel vagy forgó tükrökkel (chopper). Az egyik nyaláb az oldott anyagot is tartalmazó mintán, a másik pedig a referencia mintán megy keresztül, az ezeken átjutó intenzitás mérése egyidejűleg vagy közel egyidejűleg történik. A kétutas, egydetektoros elrendezésben a két ágon átmenő fény végül egy detektorra képeződik le – ebben az esetben természetesen nem lehetséges tökéletesen egyidőben mérni a két ágat, ilyenkor egy forgó chopper hol az egyik, hol a másik ágba küldi a fényt. A kétutas, kétdetektoros elrendezésben a két ágból két külön detektorra érkezik a fény – ilyenkor a nyalábokat egyszerűen egy féligáteresztő tükörrel meg lehet osztani, így a minta és a referencia ág mérése teljesen egyidőben történhet. Két detektor alkalmazása előnyös lehet kis áteresztésű minták vizsgálatához, mert míg egy detektor esetén szükség van egy bonyolultabb leképező rendszerre, ami eljuttatja mindkét ág fényét a közös detektorra, addig két külön detektor közelebb tehető az egyes mintákhoz. Fontos viszont, hogy a két detektornak nagyon hasonló karakterisztikájúnak kell lennie, ezért például fotoelektron-sokszorozók nem használhatóak ilyen esetben, csak fotodiódák.



4. ábra. Egyutas elrendezés



5. ábra. Kétutas elrendezés

6. Gyakorló kérdések

1. Mi a spektroszkópiai mérések alapelve?
2. Mi a kétutas spektroszkópia előnye az egyutashoz képest?
3. Milyen hullámhossztartományt vizsgál az optikai spektroszkópia?
4. Látható fénnel milyen gerjesztéseket tudunk elérni az anyagban?
5. Hogyan definiáljuk az abszorbanciát?
6. Ismertesse a Lambert–Beer-törvényt!
7. Mit jelöl az 1 mM, azaz "egy millimólos" koncentráció?
8. Miket nevezünk ekvimoláris oldatoknak?
9. Mikor van egyensúlyban egy reverzibilis kémiai reakció? Mi a kémiai egyensúly termodinamikai feltétele?
10. Mi az egyensúlyi állandó?
11. Hogyan fejezhető ki a komplex $\text{Fe}^{3+} + \text{sal}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}\text{sal}^-$ képződési reakciójának K egyensúlyi állandója a komplex [komplex] *egyensúlyi* koncentrációjának, a vasionok $c_{\text{Fe}}^{\text{elegy}}$ *bemérési* koncentrációjának és a szalicilátionok $c_{\text{sal}}^{\text{elegy}}$ *bemérési* koncentrációjának ismeretében? Hogyan számolható ki K hibája, ha feltételezzük, hogy $c_{\text{sal}}^{\text{elegy}}$ értéke pontos, míg [komplex] és $c_{\text{Fe}}^{\text{elegy}}$ értéke hibával terhelt?
12. Mi a kémiai potenciál? Hogyan függ híg oldatokban az oldott anyag kémiai potenciálja a koncentrációtól?
13. Hogyan változik egy reakció sebessége a hőmérséklet növelésének hatására? Egy reverzibilis reakció adott hőmérsékleten beállt egyensúlyi állapotához képest az exoterm vagy az endoterm folyamatban keletkező anyagok mennyisége nő meg a hőmérséklet növelésekor?
14. Mit ír le a van't Hoff-egyenlet? Egyensúlyi állandó–hőmérséklet értékpárok ismeretében hogyan tudjuk meghatározni a standard reakcióhőt és a standard reakció-entrópiát a van't Hoff-egyenlet integrált alakjának segítségével?
15. Mennyi a ξ keverési arány, ha 9 térfogategység vas-ammónium-szulfát oldathoz 1 térfogategység szalicilsav oldatot öntünk? Mennyi a ξ keverési arány, ha 1 térfogategység vas-ammónium-szulfát oldatot 9 térfogategység szalicilsav oldattal keverünk össze?

16. Milyen térfogatarányban kell összekeverni ekvimoláris vas-ammónium-szulfát oldatot és szalicilsav oldatot ahhoz, hogy a lehető legnagyobb mennyiségű komplex legyen jelen a kapott elegyben a kémiai egyensúly állapotában?
17. Különböző keverési arányú elegyekben miért különböző magasságú a komplex abszorpciós csúcsa?
18. Hogyan változik a vizsgált abszorpciós spektrum, ha a vas- és a szalicilátionok bemérési koncentrációját megnöveljük?
19. Hogyan változik a vizsgált abszorpciós spektrum, ha a vasionok egy része kicsapódik az oldatból?
20. Ha csak egy hullámhossznál akarjuk megmérni az abszorbanciát, miért érdemes nagymértékben elnyelődő hullámhosszt vizsgálni? Ha csak egy elegy abszorbanciáját akarjuk megmérni, miért érdemes a rendelkezésre állók közül a legnagyobb abszorbanciájú eleggyel dolgozni?

7. Feladatok

1. Készítsünk elegyeket vas-ammónium-szulfát oldat és szalicilsav oldat különböző térfogatarányú összekeverésével, majd a kémiai egyensúly beállta után minden elegynél vegyünk fel a benne szobahőmérsékleten képződött komplex abszorpciós spektrumát! Határozzuk meg a komplex legmagasabb abszorpciós csúcsának λ_* maximumhelyét és olvassuk le a komplex abszorbanciáját az összes vizsgált ξ keverési arány esetén ennél a hullámhossznál! A kapott $a_{\text{komplex}}(\lambda_*)$ - ξ görbére illesztve határozzuk meg a komplexnek a vizsgált λ_* hullámhosszra vonatkozó $\varepsilon_{\text{komplex}}(\lambda_*)$ extinkciós állandóját, a komplex képződési reakciójára vonatkozó K egyensúlyi állandót és a vas-ammónium-szulfát oldat c_{Fe} koncentrációját! Adjuk meg a keresett $\varepsilon_{\text{komplex}}(\lambda_*)$, K és c_{Fe} mennyiségek hibáját! A fénynek a mintában megtett ℓ úthossza, valamint a szalicilsav oldat c_{sal} koncentrációja pontosnak tekinthető.
2. Helyezzük a mintatartóba azt az elegyet, amelyben szobahőmérsékleten a komplex a legnagyobb abszorpciót mutatta! Vegyünk fel a komplex abszorpciós spektrumát 30°C és 60°C között, 5°C -os lépésekben növelve a hőmérsékletet! Minden T hőmérsékleten
 - olvassuk le a λ_* hullámhossznál mért abszorbanciát,
 - határozzuk meg az elegyben található komplex [komplex] egyensúlyi koncentrációját a mért $a_{\text{komplex}}(\lambda_*)$ abszorbanciából a Lambert–Beer-törvény alapján a már kiszámított $\varepsilon_{\text{komplex}}(\lambda_*)$ extinkciós állandó felhasználásával,

- határozzuk meg a vas- és a szalicilátionok $[\text{Fe}^{3+}]$ és $[\text{sal}^-]$ egyensúlyi koncentrációját a kiinduló oldatok $c_{\text{Fe}} = d \cdot \tilde{c}$ és $c_{\text{sal}} = \tilde{c}$ koncentrációjának, a ξ keverési aránynak és a komplex [komplex] egyensúlyi koncentrációjának az ismeretében,
- számítsuk ki a K egyensúlyi állandót az egyensúlyi [komplex], $[\text{Fe}^{3+}]$ és $[\text{sal}^-]$ koncentrációkból,
- adjuk meg a keresett [komplex], $[\text{Fe}^{3+}]$, $[\text{sal}^-]$ és K mennyiségek hibáját! Feltételezhetjük, hogy a fénynek a mintában megtett ℓ úthossza, valamint a szalicilsav oldat c_{sal} koncentrációja pontosan ismert, továbbá a leolvasott $a_{\text{komplex}}(\lambda_*)$ abszorbancia értékeket és az elegyek ξ keverési arányait terhelő mérési hibáktól eltekinthetünk.

Az egyensúlyi állandó hőmérsékletfüggésének ismeretében a Le Chatelier-elv alapján állapítsuk meg, hogy exoterm vagy endoterm folyamat a komplex képződése! Tegyük fel, hogy a komplex képződésére vonatkozó $\Delta_r H^\circ$ standard reakcióhő és $\Delta_r S^\circ$ standard reakcióentropia nem függ a hőmérséklettől, és határozzuk meg ezeket a mennyiségeket (hibáikkal együtt) a van't Hoff-összefüggés integrált formájának segítségével az $\ln K(1/T)$ grafikon alapján!

A laborgyakorlaton használt Shimadzu UV-2101PC Spectrophotometer egy kétutas, egydetektoros eszköz. A fény a mintában $\ell = 1$ cm-es utat tesz meg a mérőküvetta méreteiből adódóan.

Felhasznált oldatok:

1. 2 mM koncentrációjú HCl-oldat (sósav)
2. $c_{\text{Fe}} = d \cdot \tilde{c}$ koncentrációjú Fe^{3+} -oldat (vas-ammónium-szulfát 2 mM-os sósavban feloldva)
3. $c_{\text{sal}} = \tilde{c} = 2.5$ mM koncentrációjú szalicilsav oldat (0.086 g szalicilsav 250 ml 2 mM-os sósavban feloldva)

A mérés során referenciaként a sósavat használjuk. Az elegyek spektrumainak felvételét megelőzően meg kell határozni az alapvonalat – ehhez a spektrofotométer mindkét mintatartójába referencia oldatot tartalmazó küvetát helyezünk. A vizsgált minták a vas-ammónium-szulfát oldat és a szalicilsav oldat $F : S = 1 : 9, 2 : 8, \dots, 9 : 1$ térfogatarányú keverésével létrehozott elegyek.