

1 Pracovní úkoly

Vybral jsem si úkoly č. 1 a 2:

1. Změřte absorpční spektrum roztoků kalmagitu s koncentracemi c_0 , $c_0/2$, $c_0/4$ při $\text{pH}=10$ v celém oboru viditelného světla. Zpracujte graficky. Pro tři vybrané vlnové délky zkontrolujte platnost Beerova zákona. Zpracujte graficky.
2. Měření z bodu 1. pro koncentraci $c_0/2$ doplňte proměřením dvou roztoků kalmagitu téže koncentrace, které navíc obsahují $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l a $25 \cdot 10^{-5}$ mol/l síranu hořečnatého MgSO_4 . Získaná tři spektra zpracujte graficky, určete isobestické body.

2 Teoretický úvod

Pro popis ztrát světla při průchodu látkou se zavádí tzv. transmitance ϑ , kterou definujeme jako

$$\vartheta = \frac{\Phi_t}{\Phi_0}, \quad (1)$$

kde Φ_t je prošlý světelný tok a Φ_0 je dopadající světelný tok.

Můžeme-li zanedbat ztráty světla způsobené odrazem na povrchu látky, pak vnitřní transmitance ϑ_i splňuje Lambert-Beerův zákon:

$$\vartheta_i = 10^{-\kappa l} = e^{-\kappa_n l}, \quad (2)$$

kde κ , resp. κ_n je takzvaný absorpční koeficient (dekadický, resp. přirozený). Záporně vzatý logaritmus ϑ_i se nazývá adsorbance A .

$$A = -\log \vartheta_i = \kappa l = \kappa_n l \log_{10} e. \quad (3)$$

Je-li adsorpce světla v rozpouštědle na měřených vlnových délkách zanedbatelná, pak pro nízké koncentrace c (kdy nedochází k vzájemnému ovlivňování adsorbujících molekul) je adsorbance pro danou tloušťku materiálu l přímo úměrná koncentraci. Vztah (2) pak můžeme upravit na

$$\vartheta_i = 10^{-\varepsilon c l}, \quad (4)$$

kde ε je molární adsorpční koeficient a c látkové množství. Je-li v roztoku N navzájem neovlivňujících se adsorpčních center, pak výsledná adsorbance je

$$A = l \sum_i^N \varepsilon_i c_i \quad (5)$$

Adsorpční spektrum je vlastně závislost adsorpce na vlnové délce. Pro rovnovážný stav dvou reagujících látek A a B platí zákon působení hmot

$$\frac{[A][B]}{[AB]}, \quad (6)$$

kde K je rovnovážná konstanta příslušné reakce a hranaté závorky symbolizují molární koncentrace daných látek.

3 Měření

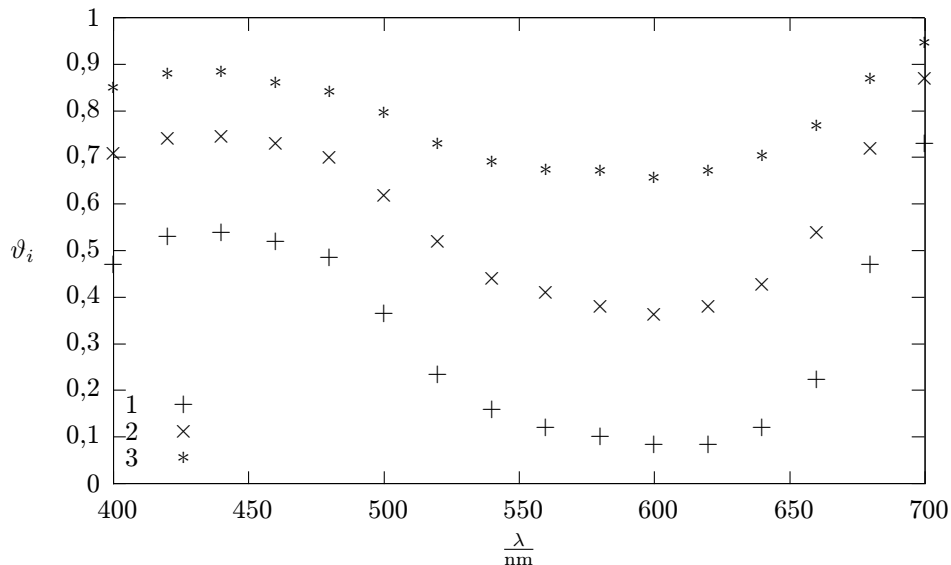
Při měření byla jako hlavní rozpouštěná látka A použit kalmagit a jako druhá látka B síran hořečnatý MgSO_4 . Jako rozpouštědlo byla využita destilovaná voda.

Pro měření byl využit spektrofotometr, na kterém jsem odečítal přímo transmitanci a adsorbanci. Měření proběhlo v úseku vlnových délek 400–700 nm po 20 nm. Hodnota nulové adsorbance byla pro každou vlnovou délku určena pomocí kyvety naplněné destilovanou vodou - tím se omezil jednak vliv rozpouštědla, ale také i odrazy na rozhraních.

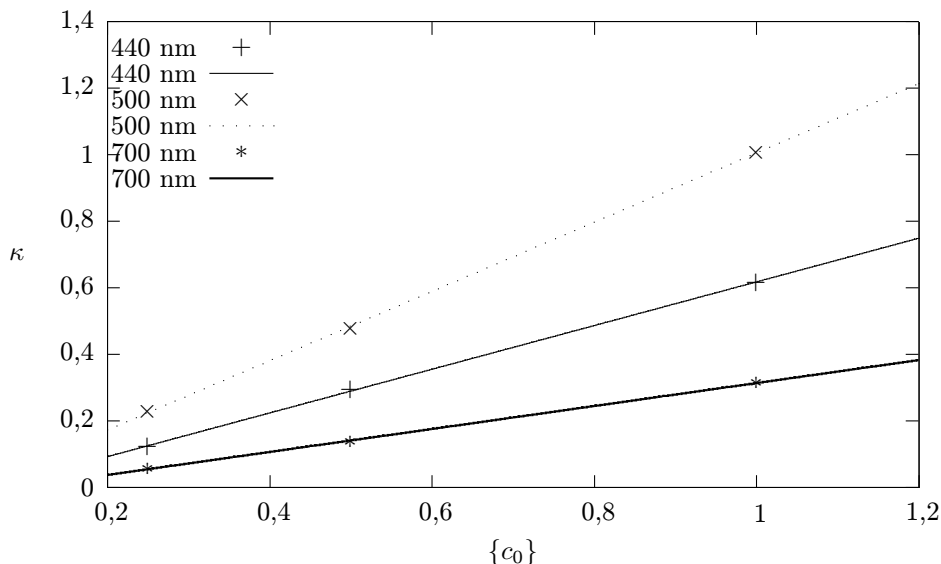
Nejdříve jsem si připravil všech 5 roztoků, které jsem nalil do kyvet. Kyvety byly označeny po řadě 1 (kalmagit s koncentrací c_0), 2 (koncentrace $c_0/2$), 3 (koncentrace $c_0/4$), 4 (koncentrace kalmagitu $c_0/2 + 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l MgSO_4) a 5 (koncentrace kalmagitu $c_0/2 + 25 \cdot 10^{-5}$ mol/l MgSO_4). Naměřené hodnoty pro všechny roztoky jsou v tabulce č. 1.

Tabulka 1: Naměřené hodnoty světelných toků

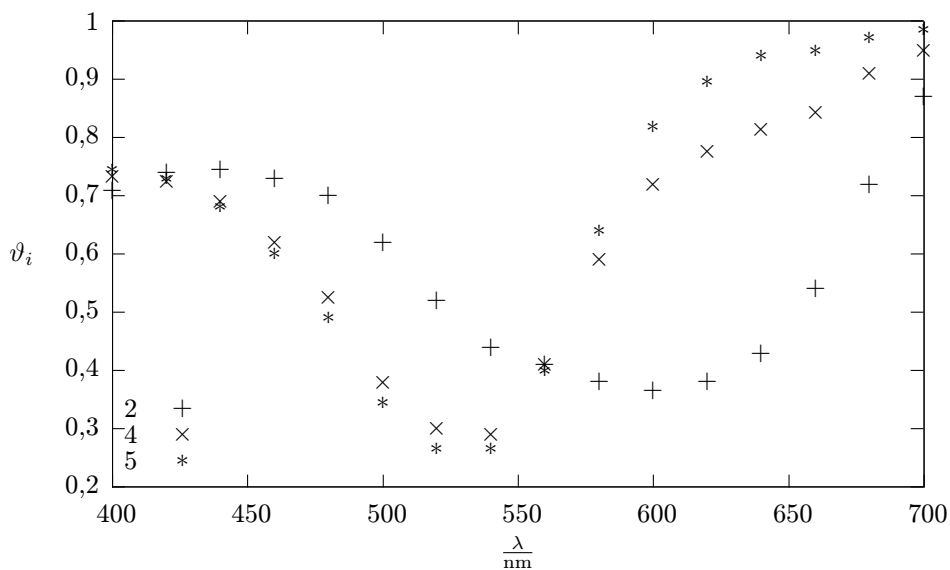
λ/nm	Φ_0	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5
400	86	40,5	61	73	63	64
420	100	53	74	88	72,5	73
440	100	54	74,5	88,5	69	68
460	100	52	73	86	62	60
480	100	48,5	70	84	52,5	49
500	100	36,5	62	79,5	38	34,5
520	100	23,5	52	73	30	26,5
540	100	16	44	69	29	26,5
560	100	12	41	67,5	41	40
580	100	10	38	67	59	64
600	96	8	35	63	69	78,5
620	96	8	36,5	64,5	74,5	86
640	91	11	39	64	74	85,5
660	99	22	53,5	76	83,5	94
680	100	47	72	87	91	97
700	100	73	87	94,5	95	98,5



Obrázek 1: Naměřená adsorpční spektra - vliv koncentrace kalmagitu



Obrázek 2: Ověření Lambert-Beerova zákona

Obrázek 3: Naměřená adsorpční spektra - vliv příměsí MgSO₄

V obr. č. 1 jsou tři spektra pro srovnání absorpce světla v roztoku pro různé koncentrace kamagitu v roztoku. V obr. č. 2 je ověřené Lambertova-Beerova zákona pro tři vybrané hodnoty vlnových délek. V rámci chyby měření se opravdu podařilo ověřit Lambertův-Beerův zákon. V obr. č. 3 jsou pak vzorky 2, 4 a 5 a můžeme zde vidět vliv MgSO₄. Pro měření byl využit přístroj, která měl třídu přesnosti 2. Vzhledem k tomu, že pro poměr transmise byly měřena vždy dvě hodnoty, tak chyba ϑ_i každého bodu je $\sqrt{0,02^2 + 0,02^2} \approx 0,028$, což je jen o něco více než rozměr znázorněného bodu (a pro přehlednost značek v grafu do něj nejsou umístěny chybové úsečky).

S přidáváním MgSO₄ se bude měnit reakční rovnováha ve prospěch komplexu AB (při zachování koncentrace $[A] + [AB]$). Adsorpční spektrum se při přidávání B do roztoku mění od spektra

samotné látky A ke spektru sloučeniny AB . Body, ve kterých se všechna spektra protínají, se nazývají izobestické body. Izobestické body se dají jednoduše určit z grafu – leží zhruba na hodnotách vlnové délky $\lambda_1 = (420 \pm 10)$ nm a $\lambda_2 = (560 \pm 10)$ nm. Přesnost určení izobestických bodů je dána zejména diskretním krokem při měření

4 Diskuse

Naměřená spektra odpovídají rámcově i tomu, co se dalo pozorovat pouhým okem - a to, že vzorky 1, 2 a 3 byly modré až modrofialové, kdežto vzorky 4 a 5 byly zhruba růžové. Také od pohledu bylo poznat, že vzorek 1 je tmavší než vzorek 2 a ten zase než vzorek 3.

Chyby měření jsem se mohl dopustit už při namíchávání roztoků a to jednak kvůli tomu, že mohly být nádoby na roztoky a kyvety nedostatečně vymyté a mohly v nich zůstat sloučeniny reagující s kalmagitem a mohly by tak zkreslit naměřené spektrum. Tomu jsem se snažil zabránit tím, že jsem nádoby před namícháním roztoků vymyl v destilované vodě, která sloužila i jako rozpouštědlo. Dalším vlivem mohlo být nepřesné odměření částí roztoků pipetou.

Chybu měření světelného toku jsem odhadl podle třídy přesnosti přístroje. Chybu v určení vlnové délky, na které měření probíhalo jsem považoval v rámci určování chyb za nulovou, ale ve skutečnosti je zde určitě nějaká chyba - minimálně spojená s tím, že pomocí štěrbin na vzorek dopadá úzký svazek, kde jsou ovšem zastoupeny spojitě sousední frekvence a je otázka, jakou přesnou spektrální šíři má záření dopadající na vzorek a také, jestli je přístroj dokonale zkalibrovaný na frekvence, že střed této šíře je přesně na frekvenci určené otáčecím kolečkem na přístroji. Pro měření jsem pak používal diskretně nastavené hodnoty frekvencí na přístroji s roztečí 20 nm, což bylo limitujícím faktorem pro určení polohy izobestických bodů.

Měřením se ale podařilo ověřit Lambert-Beerův zákon a spektra vypadají víceméně hladká a polohy izobestických bodů vypadají dobře určitelné (tj. všechny tři spektra se protínají blízko sebe - ideálně by se měla protínat v jednom bodě). Z toho se dá usuzovat, že měření nebylo zatíženo hrubou chybou (namíchání roztoku, špatně odečtená hodnota).

5 Závěr

Změřil jsem absorpční spektra kalmagitu pro různé hodnoty koncentrace v celém oboru viditelného spektra a spektra jsem graficky znázornil. Ověřil jsem pro 3 vlnové délky platnost Lambertova-Beerova zákona. Tato data jsem doplnil proměřením dalších dvou roztoků s příměsí $MgSO_4$ a ty jsem také graficky zpracoval.

6 Literatura

- [1] **Studijní text k fyzikálnímu praktiku:** Měření adsorpce světla v roztocích
http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/txt_317.pdf
- [2] **Pokyny k měření fyzikálního praktika:** Měření adsorpce světla v roztocích
http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/mereni_317.pdf