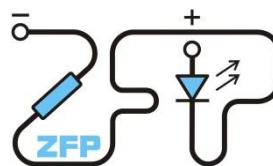


Kabinet výuky obecné fyziky, UK MFF

Fyzikální praktikum III



Úloha č. 17

Název úlohy: Měření absorpce světla

Jméno: Ondřej Skácel

Obor: FOF

Datum měření: 11.5.2016

Datum odevzdání:

Připomínky opravujícího:

	Možný počet bodů	Udělený počet bodů
Práce při měření	0 - 5	
Teoretická část	0 - 1	
Výsledky měření	0 - 8	
Diskuse výsledků	0 - 4	
Závěr	0 - 1	
Seznam použité literatury	0 - 1	
Celkem	max. 20	

Posuzoval:.....

dne:

Pracovní úkoly

- 1) Proměřte systém kalmagit + MgSO₄ metodou spojitě variace při třech vhodně vybraných vlnových délkách. Výchozí koncentrace je pro kalmagit c_0 , pro MgSO₄ $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Určete koncentraci c_0 a disociační konstantu komplexu.

Teoretická část

Vzorce (1)-(4) byly převzaty z [1], vzorce (5)-(8) z [2].

Při průchodu světla roztokem o látkové koncentraci c postupně dochází k jeho absorpci. Vnitřní transmitance θ_i , tj. poměr prošlého světelného toku k dopadajícímu bez zahrnutí ztrát způsobených odrazem na povrchu látky, je dána jako

$$\theta_i = 10^{-\varepsilon cl} \quad (1)$$

kde l je tloušťka vrstvy a ε je molární absorpční koeficient. Absorbance A je definována jako

$$A = -\log_{10} \theta_i \quad (2)$$

Pokud probíhá v roztoku reakce mezi dvěma složkami **A** a **B** podle



(kde pro naše účely požadujeme aby **A**, **B** a **AB** mají výrazně rozdílná absorpční spektra), pak pro rovnovážný stav reakce platí vztah

$$K = \frac{[A][B]}{[AB]} \quad (4)$$

kde K je rovnovážná disociační konstanta komplexu **AB** a [] značí koncentraci.

Disociační konstantu K lze určit pomocí měření optické absorpce, ale pokud není koncentrace výchozího roztoku **A** (absorpci složky **B**, v našem případě MgSO₄ bereme jako zanedbatelnou) výrazně menší než disociační konstanta K komplexu **AB**, je nutné použít metodu spojitě variace koncentrace, tzv. Jobovu metodu.

Používané vzorky pro Jobovu metodu

Výchozí vzorky kalmagitu a MgSO_4 o koncentracích C_{A0} respektive C_{B0} byly namíchaný podle tabulky 1 [2]

Tabulka 1 – výchozí vzorky kalmagitu a MgSO_4

Objemy v dílech / (ml)	výchozí roztok kalmagitu [C_{A0}]	výchozí roztok MgSO_4 [C_{B0}]
kalmagit	5 (15 ml)	0
MgSO_4	0	1 (3 ml)
pufr	1 (3 ml)	1 (3 ml)
destilovaná voda	4 (12 ml)	8 (24 ml)

Koncentrace C_{B0} je dána jako $5 \cdot 10^{-5} M$.

Vzorky označené čísly 1-11 byly namíchaný tak, že ve vzorku n bylo $(5 - 0,5(n - 1))ml$ výchozího roztoku kalmagitu a $0,5(n - 1)ml$ výchozího roztoku MgSO_4 . Objemová frakce x MgSO_4 n -tého vzorku je tedy $0,1(n - 1)$.

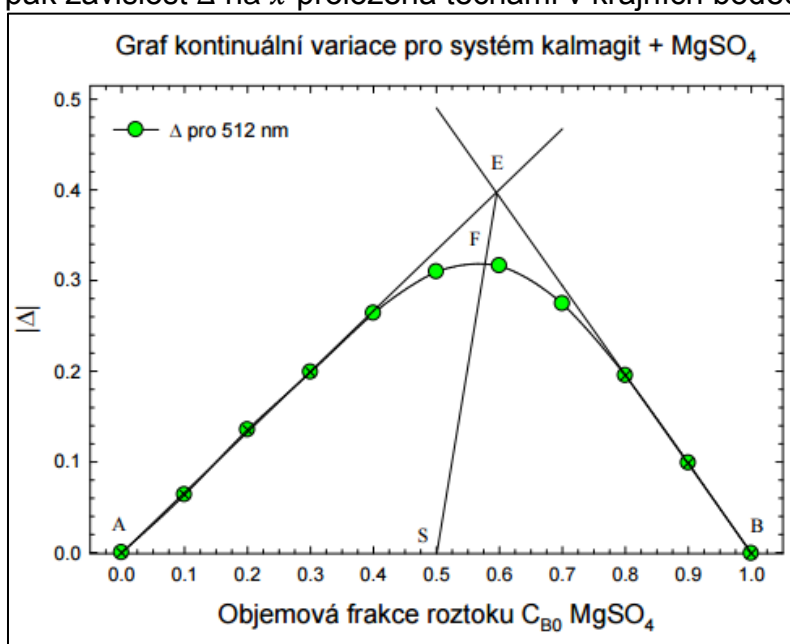
Jobova metoda

Výchozí koncentraci kalmagitu C_{A0} a rovnovážnou disociační konstantu komplexu kalmagit- MgSO_4 určíme tzv. Jobovou metodou. Při ní měříme absorbanci v závislosti na objemové frakci MgSO_4 .

Zavedeme parametr Δ jako

$$\Delta = |A - A_{C_{A0}}(1 - x)| \quad (5)$$

kde $A_{C_{A0}}$ je absorbance výchozího roztoku kalmagitu, tj. vzorku 1. Tzv. Jobův graf je pak závislost Δ na x proložená tečnami v krajních bodech.



Graf 1 – ilustrační Jobův graf – převzato z [2]

Z grafu pak lze určit rovnovážnou disociační konstantu K zkoumaného komplexu jako

$$K = \frac{s - 1}{1 + (1 - 2x_E)s} C_{B0} \quad (6)$$

a koncentraci výchozího roztoku kalmagitu C_{A0} jako

$$C_{A0} = \frac{1 - (1 - 2x_E)s}{1 + (1 - 2x_E)s} C_{B0} \quad (7)$$

kde x_E je x-ová souřadnice bodu E z grafu 1 a platí

$$s = \frac{r}{\sqrt{2r - 1}} \quad (8)$$

kde $r = \frac{SF}{SE}$ z grafu 1.

Výsledky měření

Vnější podmínky neměly vliv na výsledky měření.

Chyba přístroje Vernier, kterým byla měřena absorbance vzorků je 5%**[3]**.

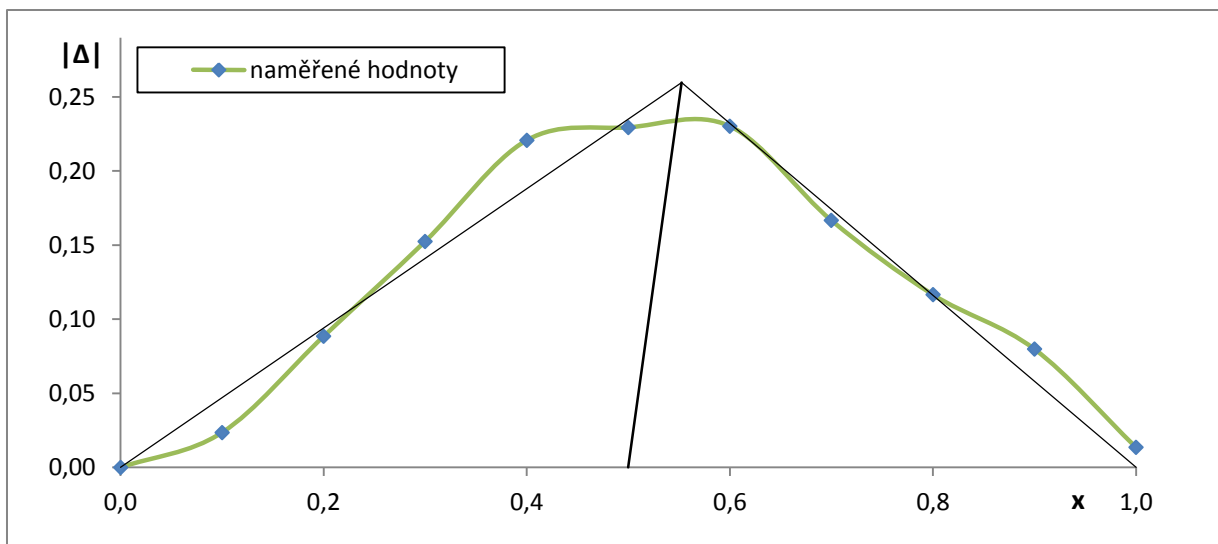
Optická délka použité plastové kyvety se vzorkem byla $l = 10\text{mm}$.

Byly zvoleny vlnové délky 500, 600 a 640nm.

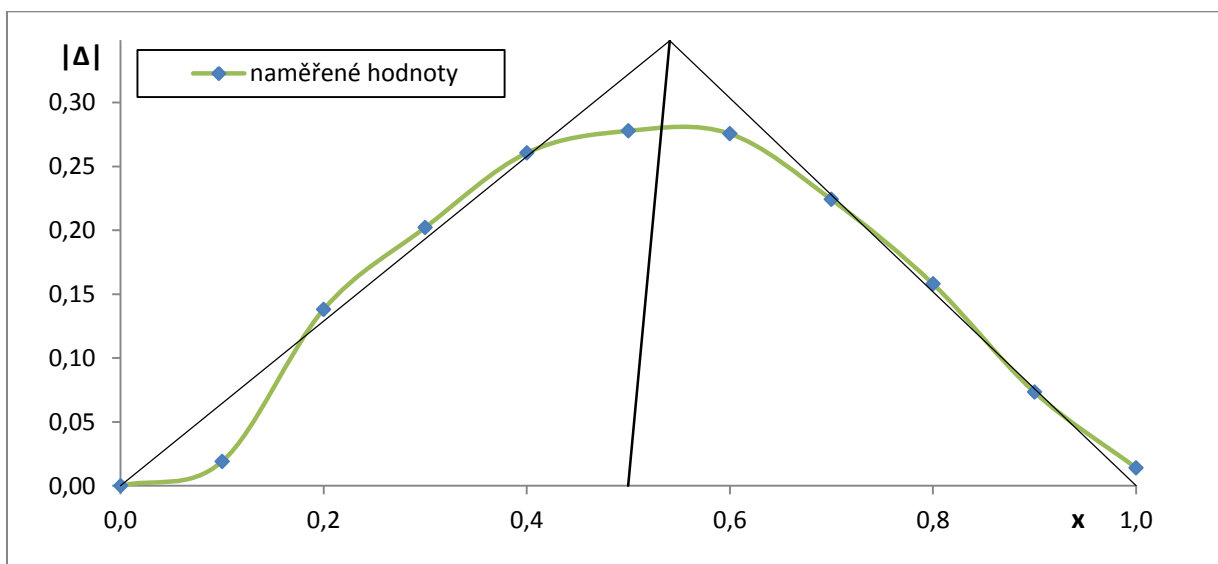
Naměřené hodnoty

Tabulka 2 – naměřené absorbance pro jednotlivé roztoky pro jednotlivé vlnové délky.

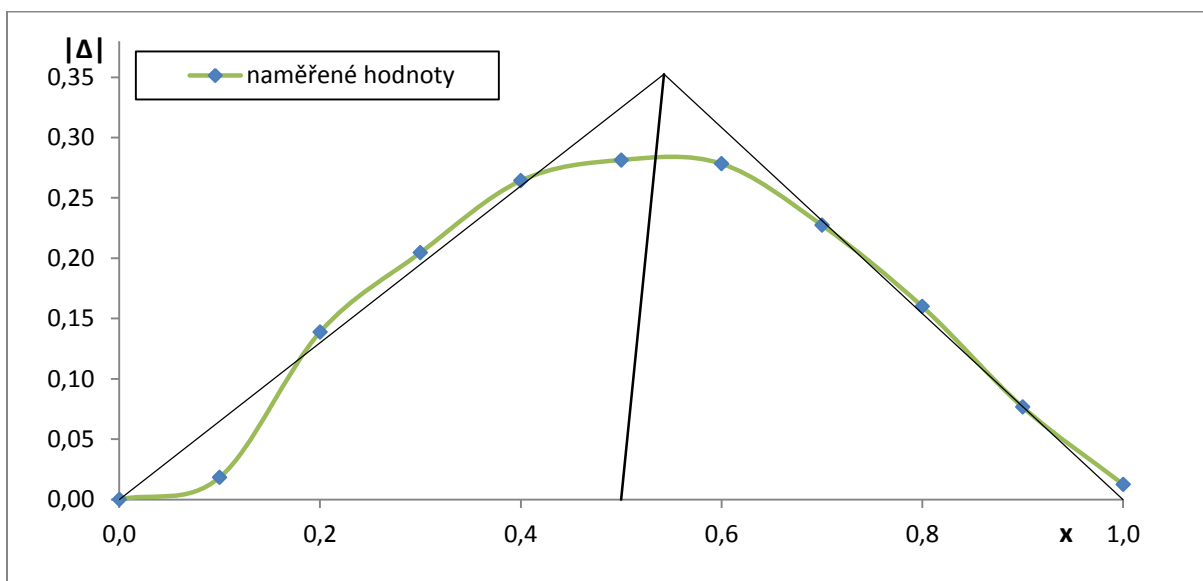
x		0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$\lambda = 500\text{nm}$	A	0,95	0,88	0,85	0,82	0,79	0,70	0,61	0,45	0,31	0,17	0,01
	$ \Delta $	0,00	0,02	0,09	0,15	0,22	0,23	0,23	0,17	0,12	0,08	0,01
$\lambda = 600\text{nm}$	A	1,34	1,19	0,93	0,74	0,54	0,39	0,26	0,18	0,11	0,06	0,01
	$ \Delta $	0,00	0,02	0,14	0,20	0,26	0,28	0,28	0,22	0,16	0,07	0,01
$\lambda = 640\text{nm}$	A	1,15	1,01	0,78	0,60	0,42	0,29	0,18	0,12	0,07	0,04	0,01
	$ \Delta $	0,00	0,02	0,14	0,20	0,26	0,28	0,28	0,23	0,16	0,08	0,01



Graf 2 – Jobův graf pro $\lambda = 500\text{nm}$



Graf 3 – Jobův graf pro $\lambda = 600\text{nm}$



Graf 4 – Jobův graf pro $\lambda = 640\text{nm}$

Tečny v krajních bodech byly určeny lineární regresí podle prvních/posledních čtyř bodů. Chyba určení x_E byla odhadnuta zanedbáním chyby přístroje jenom podle statistické chyby lineární regrese (která vliv chyby přístroje převyšovala). Hodnota r byla určena explicitním výpočtem vzdálenosti SE (viz graf 1) z naitovaných tečen, a odhadem vzdálenosti SF podle dvou nejbližších naměřených bodů v okolí průsečíku SE s grafem naměřených hodnot. Její chyba byla odhadnuta jako 10% (viz diskuzi). Chyba hodnoty s byla určena jako

$$u_s = \left| \left(\frac{1}{\sqrt{2r-1}} - \frac{r}{(2r-1)^{3/2}} \right) \right| u_r \quad (9)$$

Tabulka 3 – pomocné hodnoty pro výpočty

	x_E	r	s
$\lambda = 500nm$	$0,55 \pm 0,07$	$0,88 \pm 0,09$	$1,009 \pm 0,003$
$\lambda = 600nm$	$0,54 \pm 0,07$	$0,80 \pm 0,08$	$1,035 \pm 0,005$
$\lambda = 640nm$	$0,54 \pm 0,07$	$0,80 \pm 0,08$	$1,034 \pm 0,005$

Rovnovážná disociační konstanta K zkoumaného komplexu byla určena podle rovnice (6), její chyba jako

$$u_K = C_{B0} \sqrt{\left(\frac{1}{1 + (1 - 2x_E)s} - \frac{s-1}{(1 + (1 - 2x_E)s)^2} (1 - 2x_E) \right)^2 u_s^2 + \left(\frac{(s-1)2s}{(1 + (1 - 2x_E)s)^2} \right)^2 u_{x_E}^2} \quad (10)$$

Koncentrace výchozího roztoku kalmagitu C_{A0} byla určena podle rovnice (7), její chyba byla Taylorovým rozvojem odhadnuta jako

$$u_{C_{A0}} = C_{B0} \sqrt{(2(1 - 2x_E)u_s)^2 + 16s^2 u_{x_E}^2} \quad (11)$$

Tabulka 4 – výsledné hodnoty

	$K[10^{-6}M]$	$C_{A0}[10^{-5}M]$
$\lambda = 500nm$	$0,5 \pm 0,3$	$6,2 \pm 1,5$
$\lambda = 600nm$	$1,9 \pm 0,6$	$5,8 \pm 1,4$
$\lambda = 640nm$	$1,9 \pm 0,6$	$5,9 \pm 1,4$
dohromady	-	$6,0 \pm 0,8$

Diskuze výsledků

Chyba určení hodnoty r byla odhadnuta jako 10%, protože obzvláště graf 2 není příliš hladký a to vede k velké závislosti umístění bodu F na způsobu proložení naměřených dat. Navíc i jednotlivé body grafu mají nezanedbatelnou chybu, okolo $x = 0,5$ řádově 6% (podle chyby přístroje a rovnice (5)).

Výsledky mohou být lehce zkresleny nepřesností při míchání roztoků 1-11.

Výsledné výchozí koncentrace kalmagitu C_{A0} počítané podle výsledků pro jednotlivé vlnové délky si navzájem odpovídají v rámci uvedených experimentálních chyb.

Výsledky měření rovnovážné disociační konstanty K zkoumaného komplexu si navzájem neodpovídají a to i přes enormnost uvedených experimentálních chyb. To je způsobeno obtížným určováním umístění bodu F (viz graf 1) a směrnic tečen v krajních bodech Jobova grafu. Protože v rovnici (6) závisí celý výraz lineárně na $(s - 1)$ a s vychází řádově 1, je pak výsledná hodnota K velmi nepřesná i při malé relativní chybě s . Hodnota K ze všech měření dohromady není v tabulce 4 určená, protože vzhledem k výsledkům by nedávala žádný smysl.

Závěr

Výsledné koncentrace kalmagitu C_{A0} zjištěné podle výsledků pro jednotlivé vlnové délky jsou

Tabulka 5 – výsledné koncentrace kalmagitu

	$\lambda = 500\text{nm}$	$\lambda = 600\text{nm}$	$\lambda = 640\text{nm}$	dohromady
$C_{A0}[10^{-5}M]$	$6,2 \pm 1,5$	$5,8 \pm 1,4$	$5,9 \pm 1,4$	$6,0 \pm 0,8$

Výsledné rovnovážné disociační konstanty K komplexu kalmagit- MgSO_4 zjištěné podle výsledků pro jednotlivé vlnové délky jsou

Tabulka 6 – výsledné rovnovážné disociační konstanty

	$\lambda = 500\text{nm}$	$\lambda = 600\text{nm}$	$\lambda = 640\text{nm}$
$K[10^{-6}M]$	$0,5 \pm 0,3$	$1,9 \pm 0,6$	$1,9 \pm 0,6$

Použitá literatura

[1] studijní text dostupný na

http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/_media/zadani/texty/txt_317.pdf dne 27.5.2016

[2] pokyny k Jobově metodě dostupné na

http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/_media/zadani/pokyny/mereni_317_2.pdf dne 27.5.2016

[3] dokumentace přístroje Vernier

<http://www.vernier.com/files/manuals/v-spec.pdf> dne 27.5.2016