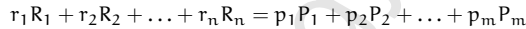


## 17. gyakorlat SZTÖCHIOMETRIAI ARÁNY MEGHATÁROZÁSA ABSZORBANCIA MÉRÉSÉVEL

A gyakorlat célja a sztöchiometria meghatározására szolgáló módszerek közül kettő megismerése és alkalmazása.

### 17.1. Bevezetés

A sztöchiometriai arányok ismerete az egyik legfontosabb információ egy reakció vizsgálatokor. Ha az  $R_1, R_2, \dots, R_n$  reaktánsok közötti reakcióban  $P_1, P_2, \dots, P_m$  termékek keletkeznek, akkor a reakció egyenlete az



formában adható meg. A sztöchiometria ismerete azt jelenti, hogy ismerjük az  $r_1, r_2, \dots, r_n, p_1, p_2, \dots, p_m$  sztöchiometriai együtthatók arányait. A gyakorlat során csak olyan rendszereket vizsgálunk, amelyekben két reaktáns ( $n=2$ ) és egy termék ( $m=1$ ) van, ezért a továbbiakat az



reakcióegyenlet alapján részletezzük az egyszerűség kedvéért.

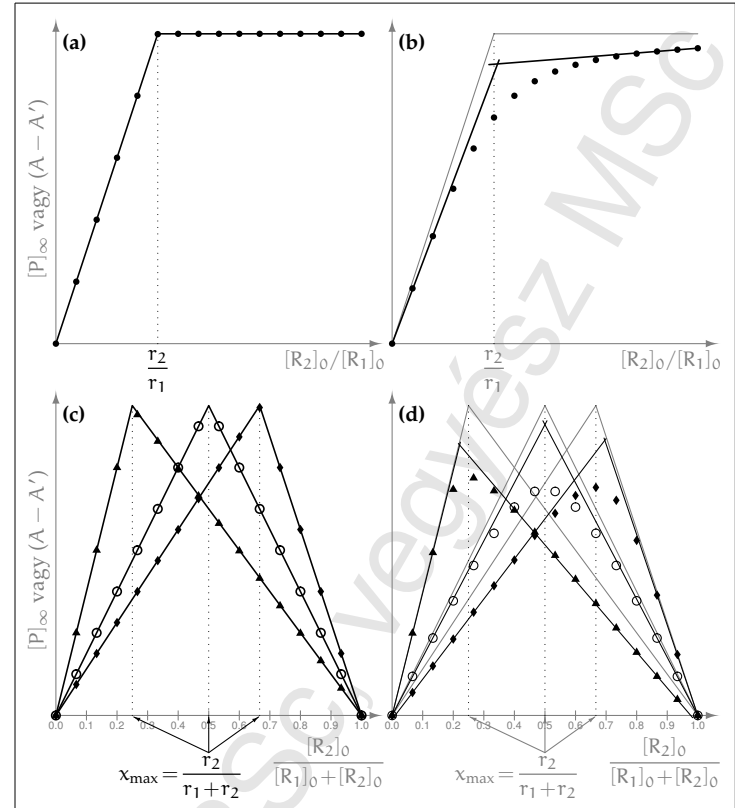
A következő két módszer használatos leggyakrabban a sztöchiometria meghatározására:

#### Mólarány-módszer

A módszer alapja az, hogy  $R_1$  kezdeti koncentrációjának ( $[R_1]_0$ ) állandó értéken tartása mellett folyamatosan változtatjuk a másik reaktáns kezdeti koncentrációját ( $[R_2]_0$ ). Amíg az  $R_1$  sztöchiometriai feleslegben van, az  $[R_2]_0$  növelése arányosan nagyobb termékkoncentrációt eredményez a reakció befejeződésekor ( $[P]_\infty$ ). Ellenben, ha  $[R_2]_0$  már sztöchiometriai feleslegben van az  $[R_1]_0$ -hoz képest, akkor  $[R_2]_0$  értékét hiába növeljük tovább, több termék nem keletkezik. Emiatt, ha több  $[R_2]_0/[R_1]_0$  aránynál meghatározzuk és ábrázoljuk a végtermék koncentrációját, akkor a pontok két egyenesen helyezkednek el, ahogy azt a 17.1(a). ábra szemlélteti.<sup>1</sup> A két egyenes metszéspontjában  $[R_2]_0/[R_1]_0$  pontosan megfelel a sztöchiometriai aránynak, vagyis az  $r_2/r_1$  értéknek.

#### Jobb-módszer

A módszert nevezik *folytonos variációk*, vagy *izomoláris elegyek* módszerének is. Az



**17.1. ábra.** A mólarány- (a,b), valamint a Jobb-módszer (c,d) szemléltetése teljesen végbemenő (a,c), illetve egyensúlyra vezető (b,d) reakciók esetében. A baloldali ábrák vonalait (világosabban) feltüntettük a jobboldali ábrákon is a könnyebb hasonlíthatóság kedvéért. További magyarázat a szövegben.

eljárás alapja az, hogy a két reaktáns koncentrációjának összegét ( $[R_1]_0 + [R_2]_0$ ) állandó értéken tartva, de arányukat folyamatosan változtatva mérjük a termék koncentrációjának változását. A  $[P]_\infty$  akkor lesz maximális, amikor a két reaktáns pontosan sztöchiometriai arányban van jelen. Szemléletes ábrákat kapunk, ha a második reaktánsnak a reaktánsok összkoncentrációjára viszonyított móltörtje ( $x$ ) függvényében ábrázoljuk a termék koncentrációját. Három ilyen esetet szemléltet a 17.1(c). ábra, amelyekben a két reaktáns sztöchiometriai arányai balról jobbra haladva 3:1, 1:1 és 1:2. Mindhárom görbén látható, hogy a  $[P]_\infty$  vs.  $x$  függvény

<sup>1</sup>Mindkét egyenes természetesen csak akkor látható, ha vannak olyan pontok, ahol az  $R_1$ , valamint vannak olyanok is, ahol az  $R_2$  van feleslegben.

két egyenes szakaszból áll, amelyek csatlakozási pontjánál (az  $x_{\max}$  helyen) van a függvény maximuma, és a sztöchiometriai arány:

$$x_{\max} = \frac{r_2}{r_1 + r_2}, \text{ amiből } \boxed{\frac{r_2}{r_1} = \frac{x_{\max}}{1 - x_{\max}}}. \quad (17.2)$$

Mindkét módszer egyszerű és gyorsan kivitelezhető, ezért alkalmazásuk széles körű. Azonban e módszerek alkalmazásának korlátai vannak, amelyek a következőkben foglalhatók össze:

– Mindkét módszer esetében csak akkor figyelhető meg éles töréspont, ha a reakció egyirányúnak tekinthető. Egyensúlyi reakciókban (ilyenek pl. a komplexképződési reakciók jó része) a töréspontok eltűnnek, a görbék folytonosan változnak. Ezt mutatják a 17.1(b,d) ábrák mindkét módszer esetén egy olyan reakcióban, amikor a sztöchiometriai aránynál a termék kb. 70 %-ban képződik. Ilyenkor a kapott görbék elejéhez ( $x=0$ ) és végéhez ( $x=1$ ) húzott, ún. érintő (vagy burkoló) egyenesek metszéspontjával becsülhetjük meg a sztöchiometriai arányt. Az ábrákon (főleg a (d)-n) azonban az is látszik, hogy ez a becslés eltérhet a valós sztöchiometriai aránytól, ha ez nem 1:1. Általánosan elmondható, hogy annál kisebb az értékelés pontossága, minél kisebb a termékképződés aránya és minél eltérőbb a sztöchiometriai arány 1:1-től.

Az ábra görbéin az is látszik, a Job-módszer jobban használható egyensúlyi reakciók esetén a molarány-módszernél. Bár a burkológörbék metszéspontjának helye jobban változik a termékképződés csökkenésével a Job-módszer esetében, a maximum helyéből a helyes sztöchiometriai arány szemmel jobban megbecsülhető, mint a molarány-módszernél. Ráadásul a reaktánsok aránya sokkal nagyobb tartományban változatható a Job-módszernél. A molarány-módszer esetében az  $R_2$  reaktáns irreálisan nagy feleslegre lehet szükség egyensúlyi reakciónál.

– Egyértelmű eredményt mindkét módszer csak akkor ad, ha egyfajta termék képződik.<sup>2</sup> Ettől eltérő viselkedésre pontosan az utal, hogy a kísérletileg kapott görbék más alakúak, mint a 17.1 ábrán bemutatottak.

– Maga a reakció megváltoztathatja a reakcióelegy pH-ját és/vagy ionerősségét. Ezek befolyásolhatják az eredeti reakció lefolyását (főleg egyensúlyi reakciók esetén), ezért pontosabb mérésekhez a pH és az ionerősség állandóságát biztosítani kell.

#### A Job- és a molarány-módszer alkalmazása fotometriás mérésekben

A gyakorlatban általában nem közvetlenül mérjük a koncentrációkat, hanem az oldat ezzel arányos valamely tulajdonságát, pl. a fényelnyelését vizsgáljuk. Erre az

$$A = \varepsilon^\lambda \cdot l \cdot c,$$

formában megadható Lambert-Beer törvény ad lehetőséget, ahol  $\varepsilon^\lambda$  a moláris abszorbancia az adott  $\lambda$  hullámhosszon,  $l$  a küvetta hossz és  $c$  a színes részecske koncentrációja. Azonban gyakori eset, hogy nemcsak a termék színes, hanem egy vagy több reaktáns is, esetleg csak a reaktánsok színesek. Emiatt a (17.1) reakció esetében

<sup>2</sup>Pontosabban fogalmazva, több termék képződése esetén azok minősége és sztöchiometriai arányaik függetlenek a kiindulási koncentrációktól.

az abszorbancia a termék és a reaktánsok együttes elnyeléseként fejezhető ki általánosan:

$$A = \ell \cdot (\varepsilon_{R_1}^\lambda \cdot [R_1] + \varepsilon_{R_2}^\lambda \cdot [R_2] + \varepsilon_P^\lambda \cdot [P]),$$

ahol  $\varepsilon_{R_1}^\lambda$ ,  $\varepsilon_{R_2}^\lambda$  és  $\varepsilon_P^\lambda$  a reakcióban részt vevő anyagok moláris abszorbanciái a mérés  $\lambda$  hullámhosszán. Az egyszerű értékeléshez azonban arra az abszorbanciára van szükség, ami közvetlenül csak [P]-vel arányos. Ehhez vezessük be az

$$A' = \ell \cdot (\varepsilon_{R_1}^\lambda \cdot [R_1]_0 + \varepsilon_{R_2}^\lambda \cdot [R_2]_0),$$

ún. háttér-abszorbanciát, amit akkor mérnénk, ha az összeöntés után egyáltalán nem lenne reakció a reaktánsok között.<sup>3</sup> Ezt kivonva a reakcióelegy abszorbanciájából, majd a (17.1) reakcióegyenlet sztöchiometriájából levezethető

$$[R_1] = [R_1]_0 - \frac{r_1}{p} \cdot [P] \text{ és } [R_2] = [R_2]_0 - \frac{r_2}{p} \cdot [P]$$

összefüggéseket behelyettesítve:

$$\begin{aligned} A - A' &= \ell \cdot (\varepsilon_{R_1}^\lambda \cdot ([R_1] - [R_1]_0) + \varepsilon_{R_2}^\lambda \cdot ([R_2] - [R_2]_0) + \varepsilon_P^\lambda \cdot [P]) = \\ &= \ell \cdot \left( \varepsilon_{R_1}^\lambda \cdot \left( -\frac{r_1}{p} \cdot [P] \right) + \varepsilon_{R_2}^\lambda \cdot \left( -\frac{r_2}{p} \cdot [P] \right) + \varepsilon_P^\lambda \cdot [P] \right) = \\ &= \ell \cdot \left( \varepsilon_P^\lambda - \frac{r_1 \cdot \varepsilon_{R_1}^\lambda + r_2 \cdot \varepsilon_{R_2}^\lambda}{p} \right) \cdot [P]. \end{aligned}$$

adott  $\lambda$ -nál állandó érték

Ezt az összefüggést megnézve látható, hogy az  $(A - A')$  mennyiség csak egy mérési körülményektől független szorzótényezőben különbözik a [P]-től, így az  $(A - A')_\infty$  értékre is minden igaz lesz, amit a fentiekben a  $[P]_\infty$ -re leírtunk. Különbség lehet azonban a görbék alakjában, mert a koncentráció értéke nem lehet negatív, viszont  $(A - A')$  értéke igen, ha a mérés hullámhosszán a reaktánsok elnyelése nagyobb, mint a terméké. Ez a 17.1. ábra görbéin annyit jelent, hogy a görbék nemcsak növekedést és maximumot, hanem csökkenést és minimumot is mutathatnak.

A gyakorlat során a két reaktáns azonos koncentrációjú törzsoldata ismeretlenként van kiadva. Ezek segítségével a feladat az  $r_2/r_1$  érték meghatározása a fentebb részletezett módszerek segítségével.

## 17.2. A mérések kivitelezése

Legelőször bekapcsoljuk a spektrofotométert, hogy a mérés kezdetére a lámpa bemelegedjen.

Elsőként a Job-módszerhez szükséges kísérleteket hajtjuk végre.<sup>4</sup> A kiadott  $R_1$  és  $R_2$  ismeretlenek azonos koncentrációjú törzsoldataiból kilenc tagból álló oldatsoro-

<sup>3</sup>Ez az érték könnyen számolható a hígítások ismeretében, ha a reaktánsok törzsoldatainak abszorbanciáit megmérjük.

<sup>4</sup>A továbbiakban előírt beméréseket elvégezhetjük akár a rendelkezésre álló osztott pipettákkal, akár a bürettákkal.

zatot készítünk a tiszta 25 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikokban a

oldat sorszáma	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
R <sub>1</sub> -törzsoldat (cm <sup>3</sup> )	9,00	8,00	7,00	6,00	5,00	4,00	3,00	2,00	1,00
R <sub>2</sub> -törzsoldat (cm <sup>3</sup> )	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00

táblázatnak megfelelően. Először bemérjük a mérőlombikokba a törzsoldatok megfelelő térfogatait, majd a lombikokat jelre töltjük. Ügyeljünk a pontos analitikai munkára és az oldatok összekeverésére!

Az elkészített oldatsorozatból kiválasztjuk azt az oldatot, amelyben szemmel láthatóan legnagyobb a színváltozás, így valószínűleg ennek összetétele van legközelebb a sztöchiometriai arányhoz. Amennyiben valamelyik (vagy mindkét) törzsoldat színes, akkor egy (vagy kettő) további hígítást kell csinálnunk az A' meghatározásához. Pl., ha a fenti táblázatból a 4. oldatot választottuk ki és az R<sub>1</sub>-törzsoldat színes, akkor egy további 25 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikba kimérünk 6,00 cm<sup>3</sup> R<sub>1</sub>-törzsoldatot, majd jelre töltjük.

A spektrofotométer használati utasításának elolvasása után a kiválasztott oldatnak, valamint az esetlegesen színes, megfelelően hígított törzsoldat(ok)nak megmérjük az abszorbanciaspektrumát a további mérések hullámhosszának kiválasztásához. A mérendő spektrumok hullámhossz-tartományát, valamint az ezen belül mérendő hullámhosszakat vagy a gyakorlatvezető adja meg, vagy a gyakorlat helyén a műszer leírásával együtt található.

A mért abszorbanciákat ábrázoljuk a hullámhossz függvényében egy ábrán, majd ez alapján kiválasztjuk a további mérésekben használandó hullámhosszat a következő megfontolások figyelembevételével:

- Ha a törzsoldatoknak egy adott hullámhosszon nincs elnyelése, és a termék(ek) abszorbanciájának maximuma van, akkor ezt a hullámhosszat választjuk.<sup>5</sup>
- Amennyiben nincs ilyen maximum, akkor olyan hullámhosszat keresünk, ahol a reaktánsok együttes abszorbanciája és a termék abszorbanciája között legnagyobb a relatív különbség.
- Vegyük figyelembe azt is, hogy az abszorbanciamérés relatív hibája durván a 0,2–1,0 tartományban a legkisebb. Úgy válasszunk hullámhosszat, hogy a legnagyobb mért abszorbancia várhatóan a 0,7–1,0 tartományba essen.

Miután a hullámhossz kiválasztása megtörtént, a továbbiakban már csak egy küvettaal dolgozunk, hogy elkerüljük a küvetta elnyelése közötti különbség miatt egyébként szükséges küvetta-korrektíót. A használt küvetta desztillált vízzel megtöltve beállítjuk a 0 abszorbanciát a mérés hullámhosszán, és az oldatsorozat 9 tagjának, valamint a színes törzsoldatoknak megmérjük az abszorbanciáját. Egy adott oldat abszorbanciájának mérése előtt a mérendő oldat kb. 1 cm<sup>3</sup>-ével legalább háromszor mossuk ki a küvetta, töltjük meg azt kb. a 2/3-áig és ezután mérjük az abszorbanciát. A mérés alatt ügyeljünk (1) a küvetta külső falának tisztaságára és szárazon tartására, valamint (2) a küvetta helyes pozíciójára<sup>6</sup> is.

<sup>5</sup>Lehet fordítva is, hogy a reaktáns(ok)nak van abszorbancia maximuma és a termék(ek)nek nincs elnyelése.

<sup>6</sup>Eszerint a küvetta mindig ugyanúgy legyen a készülékben, a küvetta ne legyen ferde, továbbá a fény mindig a küvetta ugyanazon oldalán lépjen be, és ez ne az esetlegesen opalizált oldal legyen.

Az eddig mért adatoktól függően a mérés két úton folytatódhat:

1. Amennyiben az eddigi mérésekből valószínű, hogy a sztöchiometriai arány eltér 1:1-től, akkor a Job-módszert folytatva további nyolc mérést végzünk a várható maximum (vagy minimum) közelében a pontos sztöchiometriai arány meghatározásához a

oldat sorszáma	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.
R <sub>1</sub> -törzsoldat (cm <sup>3</sup> )	z+0,80	z+0,60	z+0,40	z+0,20	z	z-0,20	z-0,40	z-0,60	z-0,80
R <sub>2</sub> -törzsoldat (cm <sup>3</sup> )	10,00–(az R <sub>1</sub> -törzsoldat cm <sup>3</sup> -einek száma)								

táblázat alapján. A táblázatban z értéke az R<sub>1</sub>-törzsoldat cm<sup>3</sup>-einek száma az eddig mérték közül abban az oldatban, amelyik várhatóan a legközelebb áll a sztöchiometriai arányhoz. Az oldatokat ugyanúgy készítjük elő, és a méréseket úgy hajtuk végre, mint az eddigiekben. Az is látható, hogy a 14. oldat az pontos ismétlése az első oldatsorozat kiválasztott tagjának, így a két mért abszorbancia a reprodukálhatóságra is ad információt.

2. Amennyiben a sztöchiometriai arány várhatóan 1:1 lesz az eddigi mérések alapján, akkor a mólarány-módszerhez szükséges oldatsorozatot készítjük el a

oldat sorszáma	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
R <sub>1</sub> -törzsoldat (cm <sup>3</sup> )	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
R <sub>2</sub> -törzsoldat (cm <sup>3</sup> )	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	8,00	10,00	12,00

táblázatnak megfelelően. Az oldatkészítés és az abszorbanciamérés pontosan ugyanúgy történik, mint az eddigiekben.

Amennyiben az első méréssorozatból nem lehet következtetni sem egy maximum, sem egy minimum helyére, akkor a további teendőket a gyakorlatvezető határozza meg.

### 17.3. A mért adatok értékelése

1. Az első oldatsorozatból kiválasztott oldat, valamint a törzsoldatok mért abszorbancia spektrumait foglaljuk össze a

választott oldat sorszáma = ....

$\lambda$ (nm)	$A_{\text{választott oldat}}$	$A_{\text{hígított R}_1\text{-törzsoldat}}$	$A_{\text{hígított R}_2\text{-törzsoldat}}$

táblázatban (az utolsó két oszlop nem biztos, hogy kell). A spektrumokat egy ábrán megrajzoljuk, és az ábrán bejelöljük a további mérésekhez használt hullámhosszat is.

2. A Job-módszer esetében a méréseket és a számolásokat foglaljuk össze az alábbi formájú táblázatban:

$$\text{hullámhossz} = \dots \text{ nm}, A_{\text{hígított } R_1\text{-törzsoldat}} = \dots, A_{\text{hígított } R_2\text{-törzsoldat}} = \dots$$

oldat sorszáma	$\frac{[R_2]_0}{[R_1]_0 + [R_2]_0}$	A	A'	A - A'

A számolások során vegyük figyelembe, hogy a kezdeti koncentrációarányok, valamint az A' értékeinek számításához nem szükséges a törzsoldatok (egyébként azonos) koncentrációinak ismerete, csak a hígításokat kell pontosan figyelembe venni. Ha mind a két kísérleti sorozat a Job-módszerrel készült, akkor azokat egy táblázatban is fel lehet tüntetni.

A táblázat 5. oszlopát (A-A') ábrázoljuk a 2. oszlop (koncentrációarány) függvényében. Ha mindkét kísérleti sorozat a Job-módszerrel készült, akkor azok adatait egy ábrán kell feltüntetni. Az ábrából határozzuk meg a reakció  $x_{\text{max}}$  értékét, mind a burkolóegyenesek metszéspontjából, mind a görbe maximumát (vagy minimumát) leolvasva. Ha a két módszer között nagy az eltérés, az utóbbit fogadjuk el. Végül adjuk meg a reakció  $r_2/r_1$  értékét a (17.2) egyenlet alapján.

3. Amennyiben a mólarány-módszerrel is készült mérésorozat, akkor az adatokat a

$$\text{hullámhossz} = \dots \text{ nm}, A_{R_1\text{-törzsoldat}} = \dots, A_{R_2\text{-törzsoldat}} = \dots$$

oldat sorszáma	$[R_2]_0/[R_1]_0$	A	A'	A - A'

táblázatban foglaljuk össze. Az értékelés a továbbiakban teljesen ugyanaz, mint a Job-módszernél azzal az eltéréssel, hogy  $r_2/r_1$  értéke közvetlenül megkapható az elkészített ábrából.

4. Az ábrák alapján mondjuk meg, hogy egyirányú, vagy egyensúlyi reakciót vizsgáltunk.

#### Ellenőrző kérdések

1. Ismertesse a mólarány-módszer lényegét 3-5 mondatban!
2. Ismertesse a Job-módszer lényegét 3-5 mondatban!
3. Rajzoljon fel egy mólarány-módszerrel kapható sematikus görbét (a) egyirányú reakcióban és (b) egyensúlyi reakcióban! Jelölje be a sztöchiometriai arány helyét!
4. Rajzoljon fel egy Job-módszerrel, 1:1 sztöchiometriai arányú reakcióban kapható sematikus görbét (a) egyirányú reakcióban és (b) egyensúlyi reakcióban!
5. Rajzoljon fel egy Job-módszerrel, 2:1 sztöchiometriai arányú reakcióban kapható sematikus görbét (a) egyirányú reakcióban és (b) egyensúlyi reakcióban!
6. Írja le az  $x_{\text{max}}$  jelölés jelentését és kapcsolatát a tanulmányozott reakció két reaktánsának sztöchiometriai arányával!
7. Milyen korlátai vannak a mólarány- és a Job-módszer alkalmazhatóságának?
8. Adja meg a Lambert-Beer törvényt!

9. Definiálja a háttérabszorbanciát, adja meg jelölését, és magyarázza meg a fontosságát a Job- és mólarány-módszer alkalmazásakor!
10. Milyen megfontolások segítségével választjuk ki a mérések hullámhosszát?
11. Milyen esetben érdemes a Job-módszernél több mérési pontot felvenni, és miért?
12. Egy Job-görbe maximuma  $x=0,25$ -nél található. Mekkora a reakcióban a reaktánsok sztöchiometriai aránya?
13. Egy oldatba bemértünk  $7,00 \text{ cm}^3$   $R_1$ -törzsoldatot,  $3,00 \text{ cm}^3$   $R_2$ -törzsoldatot, majd a keveréket  $25,00 \text{ cm}^3$ -re hígítottuk. Az  $R_1$ -törzsoldat abszorbanciája  $0,327$ , míg az  $R_2$ -é  $0,015$ . A törzsoldatok koncentrációja azonos. Mekkora az  $[R_2]_0/[R_1]_0$  és az  $\frac{[R_2]_0}{[R_1]_0 + [R_2]_0}$  értéke az oldatban?
14. A 13. kérdésben megadott adatok alapján mekkora az A' értéke az oldatban?