

Egyensúlyi állandó meghatározása: Spektrofotometriás mérés tervezése, kivitelezése és kiértékelése

Elméleti alap: P.W. Atkins: *Fizikai Kémia*, 9.6 és 20.6 (az egyensúlyi állandóval kapcsolatos) fejezetek.

Gyakorlat típusa: Páros.

Gyakorlat célja: Annak bemutatása egy egyszerű példa rendszeren keresztül, hogy milyen kísérletekkel és hogyan lehet meghatározni egy kémiai reakció egyensúlyi állandóját.

1. Bevezetés

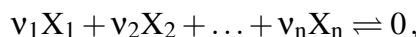
A kémiában gyakran van szükség egyensúlyban lévő rendszerek pontos koncentrációeloszlásának ismeretére. Például sav-bázis indikátorok átcsapási pontjának meghatározásakor, vagy egyes élettani folyamatok fiziológiás oldatokban történő tanulmányozása során, amikor is pontosan definiált kísérleti körülmények között szeretnénk információt kapni a reakcióban résztvevő anyagok koncentrációinak várható eloszlásáról.

A koncentrációeloszlás könnyedén számítható a ma használatos számítástechnikai módszerekkel, ha ismert a reakciórendszer kémiai összetétele és az egyensúlyi állandók pontos értéke az adott kísérleti körülmények között. Ezek az értékek gyakran nem találhatóak meg a szakirodalomban. A fellelhető adatokat sem szabad fenntartás nélkül elfogadni. Sok állandót olyan kísérleti technikával és / vagy kiértékelési módszerrel határoztak meg, amelyek ma már nem elfogadható pontosságúak. Ha egy adatot egymástól függetlenül többen meghatároztak, akkor sokszor nagy eltérések tapasztalhatók.

Fontos lehet teljesen megbízható adatok kísérleti reprodukálása is olyan esetekben, amikor egy új műszert akarunk kalibrálni. Ez az egyik legjobb módszer arra, hogy készülékeink megbízhatóságát ellenőrizzük. Természetesen csak célszerűen megtervezett, pontosan végrehajtott és feldolgozott mérésekkel lehet pontos egyensúlyi állandókat meghatározni.

1.1. Elméleti alapok

Adott a következő egyensúlyra vezető reakció:



ahol n a reakcióban résztvevő részecskék száma, X_i az i -edik részecske és v_i az i -edik részecske sztöchiometriai száma, amely negatív a reaktánsokra és pozitív a termékekre nézve. A fenti reakció termodinamikai, asszociációs egyensúlyi állandója (K_a) a termékek és a reaktánsok megfelelő hatványon vett aktivitásainak (a_i) szorzata:

$$K_a = \prod_{i=1}^n a_i^{v_i}.$$

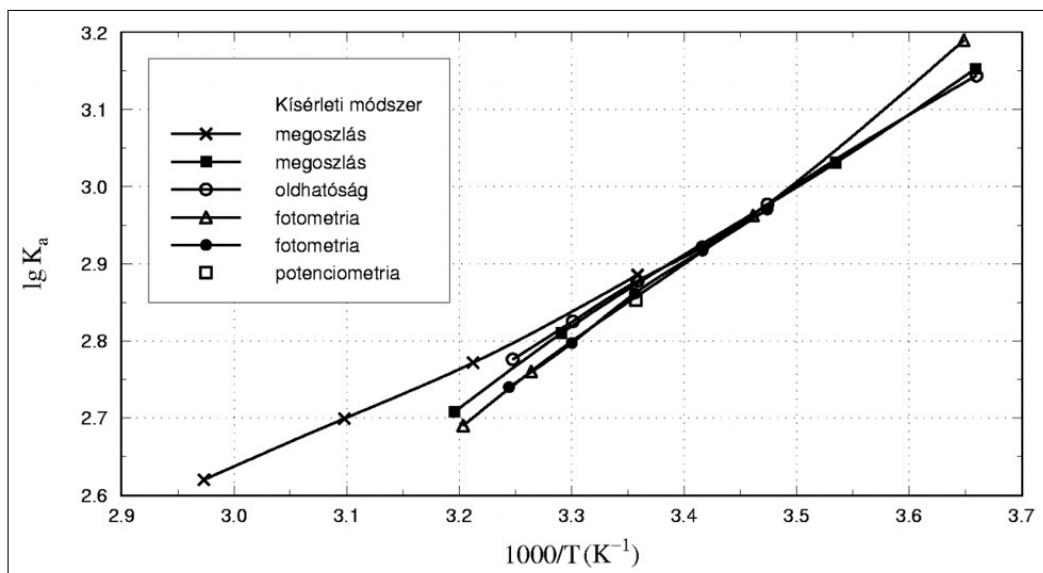
Ez az összefüggés a gyakorlatban csak ritkán használható, mivel az aktivitások pontos értéke általában nem ismert. Az egyensúlyi állandó definiálható a reakcióban résztvevő anyagok koncentrációival (c_i) is az egyensúlyi koncentráció (c^0) felhasználásával:

$$K_c = \prod_{i=1}^n \left(\frac{c_i}{c^0} \right)^{v_i}.$$

Az aktivitás és a koncentráció között az aktivitási koefficiens (γ) teremt kapcsolatot:

$$a_i = \gamma_i \cdot \frac{c_i}{c^0}, \text{ így } K_a = \prod_{i=1}^n \left(\gamma_i \cdot \frac{c_i}{c^0} \right)^{v_i} = K_c \cdot \prod_{i=1}^n \gamma_i^{v_i}.$$

K_a értéke egy adott reakcióban elméleti megfontolások alapján állandó egy adott nyomáson és hőmérsékleten. Az aktivitási koefficiens viszont függ a reakció körülményeitől (ionerősségtől, más sók anyagi minőségétől, stb.), így ezek a tényezők K_c értékét is befolyásolják. A napjainkban használt mérési módszerekkel



1. ábra. A szakirodalomban megtalálható értékek a jód–trijodid reakció asszociációs egyensúlyi állandójára.

általában a koncentrációt tudjuk közvetlenül mérni. Emellett ezekben a rendszerekben az aktivitási együttható meghatározása nehézkes, gyakran csak közelítő számításokkal, kisebb-nagyobb elhanyagolásokkal lehetséges (pl. Debye-Hückel elmélet).

Termodinamikai számításokban az aktivitásokkal definiált egyensúlyi állandót használjuk, de gyakorlati jelentősége a bevezetésben részletezett megfontolások miatt K_c -nek van. A feladat egy egyensúlyi reakció K_c értékének meghatározása a gyakorlatvezető által megadott kísérleti körülmények között.

1.2. Jód–trijodid reakció egyensúlyi állandójának meghatározása

1.2.1. Irodalmi előzmények

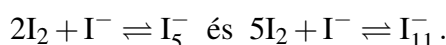
A jód–trijodid rendszer egyensúlyi állandóját már sokan és sokféle módszerrel meghatározták. A használt kísérleti módszereket és a mért értékeket az 1. ábra foglalja össze (az ábrát R.W. Ramette és mtsai., J. Am. Chem. Soc., 87, 5001 (1965) cikkéből vettük át). Látható, hogy a kísérleti értékek olyan görbékre esnek, amelyek alakja egyeneshez közelít. Ez várható is a van't Hoff-egyenlet alapján:

$$\frac{\partial \ln K_a}{\partial T} = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2},$$

ahol ΔH_r^0 a standard reakcióentalpia T hőmérsékleten (K-ben) és R az egyetemes gázállandó. Ha ΔH_r^0 a vizsgált hőmérséklet tartományban független a hőmérséklettől, akkor a fenti egyenlet egyszerűen integrálható:

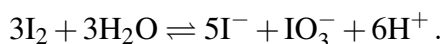
$$\ln \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = \frac{-\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Az egyensúlyi állandó logaritmusát ábrázolva a termodinamikai hőmérséklet reciprokanak függvényében egyenest kapunk, és ebből az egyensúlyi állandó elvileg tetszőleges hőmérsékleten számítható. Ez azonban, amint az 1. ábra is mutatja, a gyakorlatban nem mindig járható út. Az egyenestől való eltérés egyik oka, hogy adott hőmérséklet-intervallumban a standard-reakcióentalpia függhet a hőmérséklettől is. Szembetűnőbb azonban, hogy az eltérő módszerekhez – azonos hőmérséklet esetén is – mennyire eltérő egyensúlyi állandók tartoznak. Ez – ha a mérés pontosságát nem is kérdőjelezzük meg – azért lehetséges, mert az egyes kísérleti technikákkal más-más koncentráció tartományban történt a mérés, és a nagyobb jód koncentráció kedvez a polijodid képződésnek. A szakirodalom az alábbi két zavaró reakciót tartja a legfontosabbnak:



Ezek az egyensúlyok egyrészt megváltoztatják az oldatban a szabad I_2 és I^- arányát, másrészt spektrofotometriás méréseknél figyelembe kell venni azt is, hogy a keletkező polijodid molekuláknak saját fényelnyelése is lehet a látható tartományban. Híg oldatoknál ez a hatás nem lép fel, ezért célszerű kis koncentrációjú oldatokat vizsgálni. Erre legalkalmasabb a nagy érzékenységű potenciometria és a spektrofotometria, amelyekkel 10^{-4} M koncentráció is jól mérhető.

Nagyobb pH-nál zavarhatja a mérést a I_2 diszproporcionálódása is:



Savasabb közegben ($pH < 6$) az egyensúly teljesen a szinproporció irányába tolódik el, ezért célszerű a mérést 6-nál kisebb pH-jú oldatokban végezni.

Az ionerősség is hat az egyensúlyi állandóra, ezért a mérés során állandó értéken kell tartani.

1.2.2. Az oldategyensúly matematikai leírása

A mérések tervezésekor előre kell tudni azt, hogy az adatokat milyen módszerrel fogjuk kiértékelni. A módszer megválasztásához ismernünk kell a vizsgálandó egyensúly matematikai leírását, ami a kísérletileg változtatható paraméterek (jelen esetben a bemért teljes koncentrációk) és a mért adatok (spektrofotometria esetén az abszorbanciák) közötti összefüggés feltárását jelenti.

A $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$ rendszer asszociációs egyensúlyi állandója:

$$K_c = \frac{[I_3^-] \cdot c^0}{[I_2] \cdot [I^-]},$$

melyből kifejezve az egyensúlyi trijodid koncentrációt a

$$[I_3^-] = \frac{K_c \cdot [I_2][I^-]}{c^0}$$

kifejezést kapjuk. Az oldatkészítés során bemért jód és jodid teljes koncentrációja a

$$T_{I_2} = [I_2] + [I_3^-] = [I_2] \left(1 + \frac{K_c \cdot [I^-]}{c^0} \right)$$

$$T_{I^-} = [I^-] + [I_3^-] = [I^-] \left(1 + \frac{K_c \cdot [I_2]}{c^0} \right)$$

egyenletekkel írható le, melyek alapján a reakcióban szereplő részecskék egyensúlyi koncentrációja kifejezhető a reakcióban szereplő részecskék bemérési koncentrációjával:

$$[I_3^-] = \left(\frac{c^0}{K_c} + T_{I_2} + T_{I^-} - \sqrt{\left(\frac{c^0}{K_c} + T_{I_2} + T_{I^-} \right)^2 - 4 \cdot T_{I_2} \cdot T_{I^-}} \right) / 2 \quad (1)$$

$$[I_2] = T_{I_2} - [I_3^-] \quad (2)$$

$$[I^-] = T_{I^-} - [I_3^-]. \quad (3)$$

Az (1)–(3) egyenletekből látható, hogy ismert K_c esetén az egyensúlyi koncentrációk egyszerűen számíthatók a teljes koncentrációkból.

A látható színek tartományban mind a jódnak, mind a trijodidnak van elnyelése. Ezen részecskék koncentrációinak és a mért abszorbanciáknak a kapcsolatát a Beer-Lambert törvény írja le. Az abszorbancia (A) additív tulajdonság, amely a vizsgált hullámhossznál (λ_i) elnyelő, egymás mellett előforduló részecskék fényabszorpciójának összegeként adódik a

$$A_{\lambda_i} = \left(\epsilon_{\lambda_i}^{I_3^-} \cdot [I_3^-] + \epsilon_{\lambda_i}^{I_2} \cdot [I_2] \right) \cdot \ell, \quad (4)$$

ahol ε_{λ_i} az adott hullámhosszon érvényes moláris abszorpciós koefficiens és ℓ a fényút hossza a küvétán keresztül.

Az (1)–(4) egyenletek összevetéséből látható, hogy a bemérési koncentrációk és a mért abszorbanciák között egy adott hullámhosszon 3 paraméter teremt kapcsolatot: a jód és a trijodid moláris abszorbanciái, illetve a meghatározandó egyensúlyi állandó. Tehát ha a mérést egy hullámhosszon ugyanolyan kísérleti körülmények között, de három különböző oldatösszetételnél végezzük el, egy háromismeretlenes, nemlineáris egyenletrendszer megoldásával K_c egyértelműen meghatározható.

Az ismertett kiértékelési módszer hibája, hogy nem veszi figyelembe a kísérleti hibákat. Éppen ezért jóval több kísérleti adatot kell összegyűjteni az éppen szükségesnél. Ez a konkrét esetben azt jelenti, hogy több hullámhosszon kell mérni és nem elég három eltérő teljes koncentrációjú oldat. Például, ha 10 különböző teljes koncentrációjú oldatban és 7 hullámhosszon mérünk, akkor a fentiek alapján 70 egyenletet tudunk felállítani 15 paraméter (1–1 moláris abszorbancia 7 hullámhosszon és a K_c) értékének a meghatározására. Ez a gyakorlatban már elegendő ahhoz, hogy a túlhatározott egyenletrendszert nemlineáris paraméterbecslő eljárással megoldjuk. Ennek technikai megvalósításáról később lesz szó.

2. A végrehajtandó feladat

Önállóan elkészített mérésterv alapján határozza meg a jód–trijodid reakció koncentrációkkal kifejezett egyensúlyi állandóját spektrofotometriásan! A tervezés előtt a gyakorlatvezetőnek meg kell adnia a következő paramétereket:

- a mérőműszer típusa,
- a vizsgálandó oldatok közelítő teljes jód koncentrációja $1 \cdot 10^{-4}$ és $8 \cdot 10^{-4}$ M között,
- a beállítandó ionerősség 0,2 – 1,0 M között,
- a mérés hőmérsékletét 25 – 40 °C között és
- a pH értéke 3 – 6 között, amit ecetsav–nátrium-acetát pufferrel kell beállítani. Az ecetsav aktuális disszociációs állandója a $pK_d = 3,586 + 275,6/T - 0,051 \cdot \sqrt{I}$ empirikus képlettel számolható, ahol T az termodinamikai hőmérséklet és I a moláris ionerősség.

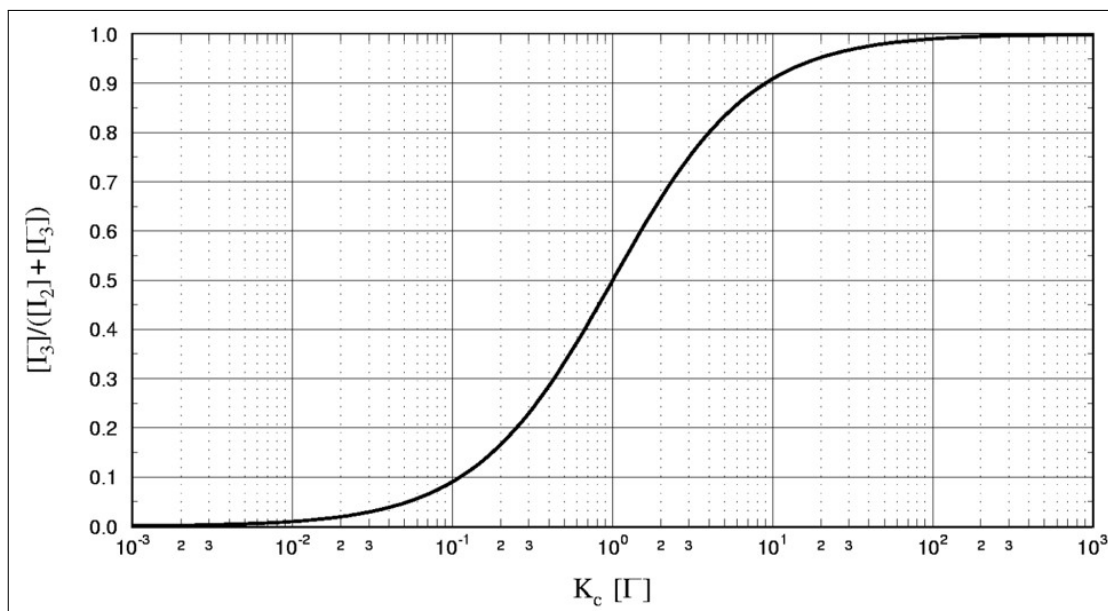
A mérés tervezésénél és a gyakorlat végrehajtásánál messzemenően figyelembe kell venni a következő néhány alfejezetben foglaltakat! Ezek segítségével lehet valóban pontos adatokat mérni az egyensúlyi állandó meghatározásához.

2.1. Méréstervezés

1. A spektrofotometriás méréshez egy olyan 10–12 tagból álló oldatsorozatot célszerű készíteni, amelyekben a $[I_3^-]/T_{I_2}$ hányados értéke 0,0 és 0,95 között egyenletesen változik, és a teljes jód koncentráció minden oldatban közelítőleg azonos. A mérendő oldatok koncentrációinak kiválasztásában segít a 2. ábra, mely az előzőek alapján felírható

$$\frac{[I_3^-]}{T_{I_2}} = \frac{K_c \cdot ([I^-]/c^0)}{1 + K_c \cdot ([I^-]/c^0)}$$

összefüggést ábrázolja. A tervezést azért érdemes így végrehajtani, mert minden meghatározandó paraméterre szükséges kísérleti információt gyűjteni. K_c értékének számításához azok a mérési pontok a legfontosabbak, ahol a $[I_3^-]/T_{I_2} \sim 0,5$. A jód moláris abszorbanciáját azokból a mért abszorbanciákból tudjuk pontosan meghatározni, ahol a $[I_2]/T_{I_2} \sim 1$. A trijodid moláris abszorbanciái a $[I_3^-]/T_{I_2} \sim 1$ összetételeknél a legfontosabbak. Az 1. ábráról leolvasott K_a a kis koncentrációk miatt nem különbözik jelentősen a K_c értékétől, így K_a egy jó becslése K_c -nek. A megbecsült K_c felhasználásával a 2. ábra alapján az elkészítendő oldatok jodid koncentrációi kiszámíthatók és ebből, valamint a $[I_3^-]/T_{I_2}$ arányból az oldatok teljes jodid koncentrációja meghatározható.



2. ábra. A képződött trijodid komplex és a teljes jód koncentráció aránya az egyensúlyi állandó és az aktuális jodid koncentráció szorzatának függvényében.

2. Az oldatok elkészíthetők külön-külön mérőlombikokban, vagy közvetlenül a küvettában törzsoldatokból összemérve. Az előbbi módszer jóval több oldat elkészítését igényli, de kevésbé lehet elrontani. Az utóbbinál nagyon kell ügyelni az összemérésre, mert a küvettába összesen bemérhető térfogat 3 cm^3 . A térfogatkontrakció elkerülése végett érdemes két olyan törzsoldatot készíteni, amelyben az ionerősség és a pH azonos, de az egyikben csak tiszta jód van, a másikban pedig gyakorlatilag csak trijodid (a teljes jód koncentrációk legyenek közelítőleg azonosak!). A két törzsoldat különböző arányú összekeverésével az ábrák alapján számított koncentrációarányok előállíthatók. Bizonyos esetekben szükség lehet két eltérő koncentrációjú jodidot tartalmazó oldatra is, ha a szükséges jodid koncentráció több nagyságrendet változik és a bemérendő térfogat túl kicsi a rendelkezésre álló eszközökhöz képest.
3. Ki kell számítani az ionerősséget beállító só mennyiségét. Ez a só nem lehet nátrium-perklorát, mert kálium-jodid hatására kiválhat a kálium-perklorát, mint csapadék! Érdemes a pH -t egyébként is szabályozó nátrium-acetátot használni az ionerősség beállítására is.
4. A mérés tervezésekor végig kell gondolni, hogy milyen térfogatmérő eszközökre lesz szükség, mert ezeket a mérés előtt meg kell tisztítani!
5. A kész mérési tervet a gyakorlatvezetőnek be kell mutatni!

2.2. Kísérletek kivitelezése

– Törzsoldatok készítése:

1. Legelőször egy közel telített jód oldatot kell készíteni. A jód oldódása lassú, ezért minimum két nappal a gyakorlat megkezdése előtt össze kell állítani az oldatot és intenzíven kevertetni kell egy napig. A jód hozzáadása előtt az oldószerhez egy csepp tömény savat kell adni. Ez a készítendő oldatok pH -ját csak elhanyagolhatóan kis mértékben változtatja meg, de a jód diszproporcionálódását teljesen visszaszorítja. A telítődés után a fel nem oldódott jódot ki kell szűrni.
2. Készíteni kell egy tiszta jódot, valamint egy (esetleg kettő, jodidra nézve eltérő teljes koncentrációjú) jód–jodid tartalmú törzsoldatot, ahol a jodid bemérése az analitikai mérleg pontosságával történik!
3. Habár irodalmi adatok alapján ismert a jód oldhatósága tiszta vízben ($0,029\text{ g jód } 100\text{ g vízben } 25\text{ °C-on}$), ezt erősen befolyásolják az egyéb oldott anyagok és a hőmérséklet kis változása is.

Ezért mindegyik törzsoldatban meg kell határozni a jód pontos koncentrációját klasszikus analitikai módszerrel. Ennek legcélszerűbb módja a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -oldattal történő titrálás, amelynek koncentrációját ismert koncentrációjú KIO_3 -oldattal határozzuk meg.

A mérőoldat koncentrációját és a titrálendő minta térfogatát úgy kell beállítani, hogy a fogyasztás teljesen pontos titrálás esetén $\sim 0,3\%$ pontosságú koncentrációmeghatározást tegyen lehetővé. Ehhez ismerni kell a használt buretta térfogatát.

4. A kiválasztott eszközöket (pipetta, buretta, stb.) zsírtalanítani kell króm-kénsavban, vagy (idő hiányában) 1 M NaOH oldatban!

– A spektrumok felvétele:

1. A mérések előtt a spektrofotométernek legalább fél órát melegednie kell, hogy a lámpák elérjék a stacionárius hőmérsékletüket. Ezzel biztosítjuk azt, hogy a mérés alatt a fényintenzitás állandó legyen. A spektrumok felvétele előtt sötétáram-beállítást és alapvonal korrekciót kell végezni.
2. A mérendő hullámhossz és az abszorbancia tartományának kiválasztásához először fel kell venni a jodidra nézve leghígabb és legtöményebb oldat spektrumát.
3. Az állandó hőmérséklet biztosításához termosztálás szükséges. A termosztátot a mérés megkezdése előtt legalább egy órával be kell kapcsolni. Amennyiben lehetséges, a hőmérséklet beállítását hőmérővel ellenőrizzük. A spektrumok felvétele előtt kb. öt perccel a vizsgálandó rendszert tartalmazó küvettát a mintatérbe helyezzük, néha kiemeljük és összerázzuk, hogy a termikus egyensúly hamarabb álljon be.

A legjobb módszer a hőmérséklet beállításának ellenőrzésére az, hogy az oldat spektrumát kétszer egymás után regisztráljuk. Ha a spektrum a használt műszer bizonytalanságán belül reprodukálható, akkor a hőmérséklet beállt.

4. A mérés során végig egy mérőküvettát használunk, és új oldat vizsgálata előtt a küvettát desztillált vízzel, majd acetonnal öblítsük ki és szárítsuk meg. *A szárítást nagyon komolyan kell venni, aceton egyáltalán nem maradhat a küvettában!*

Ha nem tudunk analitikailag tiszta acetonnal dolgozni, akkor az is megfelelő, hogy a mérendő oldattal négyszer-öttször átmoszuk a küvettát. Ebben az esetben arra kell vigyázni, hogy megfelelő mennyiségű oldatot készítsünk.

5. A mérések után újból vegyük fel az alapvonalat és hasonlítsuk össze a mérések előtti alapvonallal. Ebből becslést tudunk tenni a spektrofotométer stabilitására.
6. Az adatok későbbi feldolgozását megkönnyíti, ha az oldatokat növekvő vagy csökkenő koncentráció szerint vizsgáljuk.

– Gyakorlati tanácsok:

Ebben a részben azokat a fontos tényeket foglaltuk össze, amelyek nemigen sorolhatók be az előző részek egyikébe sem, mégis – amint azt a tapasztalat megmutatta – fontos rájuk felhívni a figyelmet.

1. A tervezett méréssorozat nemcsak akkor értékelhető ki jól, ha pontosan ugyanolyan oldatokat sikerült csinálnunk, mint amivel számoltunk. Nagyon jól át kell gondolni, hogy mi az, aminek fontos a tervezett koncentrációját pontosan betartani.
2. A méréssorozat sikere a pontos tömegbemérésen alapszik! Pontosán csak $\sim 0,1$ g, vagy ennél nagyobb tömeget lehet analitikai mérlegben bemérni.
3. A bemérendő anyagok kristályvizet tartalmazhatnak.
4. A papírszűrő keményítőt, vagy hasonló anyagot tartalmazhat, ezért a I_2 -tartalmú oldatokat üveg-szűrőn kell szűrni.
5. A jód szublimál, ezért gyorsan és pontosan kell vele dolgozni. Pl., ha trijodid-oldatot készítünk, akkor a jodidoldatba kell a jódot beleereszteni.

1. táblázat. A kísérleti adatok formája az adatállományban.

Oldat Sorszám	Teljes koncentráció		Abszorbancia					
	$T_{I_2}^1$	$T_{I^-}^1$	λ_1	λ_2	\dots	λ_i	\dots	λ_n
1	$T_{I_2}^1$	$T_{I^-}^1$	$A_{1,1}$	$A_{1,2}$	\dots	$A_{1,i}$	\dots	$A_{1,n}$
2	$T_{I_2}^2$	$T_{I^-}^2$	$A_{2,1}$	$A_{2,2}$	\dots	$A_{2,i}$	\dots	$A_{2,n}$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\ddots	\vdots	\dots	\vdots
j	$T_{I_2}^j$	$T_{I^-}^j$	$A_{j,1}$	$A_{j,2}$	\dots	$A_{j,i}$	\dots	$A_{j,n}$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\dots	\vdots	\ddots	\vdots
m	$T_{I_2}^m$	$T_{I^-}^m$	$A_{m,1}$	$A_{m,2}$	\dots	$A_{m,i}$	\dots	$A_{m,n}$

6. A használandó jodometriai eljárásokat olyan jódkoncentrációra dolgozták ki, amely egy-két nagyságrenddel nagyobb, mint a gyakorlat során alkalmazott koncentrációtartomány. Emiatt az analitikai kézikönyvek receptjeit nem szabad szó szerint használni, hanem érteni kell, mit miért csinálunk! Pl. a gyakorlat körülményei között a reakció nem pillanatszerű, ezért erős ásványi savak helyett ecetsavat kell használni a savanyításhoz, így elkerülhető a tioszulfát sav katalizált bomlása. Az 1. melléklet pontosan leírja, hogy az adott körülmények között hogyan használjuk a jodometriát.

2.3. Az adatgyűjtés- és feldolgozás lépései

2.3.1. Pontos koncentrációk kiszámítása

A kiértékelés első lépéseként a jód és a jodid teljes koncentrációit kell kiszámítani a megmért oldatokban, a törzsoldatok titrálásainak eredményeit felhasználva.

2.3.2. Értékelendő adatok kiválasztása

A mérések befejezése után a spektrumokat az adatrögzítést végző számítógépről le kell menteni és ki kell nyomtatni. A spektrumsorozat alapján ki kell választani 7–9 hullámhosszat, amelyeknél az abszorbanciák értékeit meg kell határozni három tizedes jegy pontossággal. A kiválasztás elvei a következők:

- A kiválasztott hullámhosszak között legyen egy az izobesztikus pont körüli érték (ott, ahol a két színes részecske elnyelése közel azonos). Bár ezek a pontok kevés fontos kísérleti információt hordoznak, illusztrációs célból válasszunk egy ilyen hullámhosszat.
- A többi hullámhossz felében a jód, másik felében a trijodid elnyelése legyen a nagyobb. Olyan hullámhosszakat célszerű választani, ahol a moláris abszorbanciák relatív értelemben nagyban különböznek egymástól.
- Érdemes olyan hullámhosszat választani, ahol a legkisebb és a legnagyobb leolvasandó abszorbancia érték 0,1 és 1,3 között van. A mért adatok relatív pontossága ebben a tartományban fogadható el.

A hullámhosszak kiválasztása után a teljes koncentrációkat és a mért abszorbanciákat egy számítógépes adatállományban kell tárolni az 1. táblázatban megadott forma szerint (az oldat sorszám nem része az adatállománynak!). Ebben az abszorbancia mátrixban (**AM**) n jelenti a felhasznált hullámhosszak számát, m pedig a teljes koncentrációkban különböző oldatok száma. A további számításokban ezt az **AM**-et fogjuk felhasználni. Ha nem 1,0 cm vastagságú kuvettát használtunk a mérésekhez, akkor A az 1,0 cm kuvettahosszra átszámított abszorbanciát jelenti a továbbiakban.

2.3.3. Hibás adatok kiszűrése

A rosszul mért vagy leolvasott adatokat célszerű a számítások előtt kiszűrni és kihagyni, vagy rossz leolvasás esetén javítani. A nagy hibával rendelkező adatokat még a konkrét értékelés előtt fel lehet fedezni, hiszen általában "kilógnak a sorból". A kisebb hibákat a számítások közben lehet felfedezni úgy, hogy a mért és számított adatok eltéréseit vizsgálva elfogadhatatlan különbséget tapasztalunk.

2.3.4. Az egyensúlyi állandó kiszámítása

A kiértékelés az (1)–(4) egyenleteken alapul. Ha az (1) és a (2) egyenletek alapján az egyensúlyi jód és trijodid koncentrációkat behelyettesítjük a (4) egyenletbe, akkor átrendezés után az

$$\frac{A_{j,\lambda_i}}{\ell} = \varepsilon_{\lambda_i}^{I_2} \cdot T_{I_2} + (\varepsilon_{\lambda_i}^{I_3} - \varepsilon_{\lambda_i}^{I_2}) \cdot \frac{\frac{c^0}{K_c} + T_{I_2} + T_{I^-} - \sqrt{\left(\frac{c^0}{K_c} + T_{I_2} + T_{I^-}\right)^2 - 4 \cdot T_{I_2} \cdot T_{I^-}}}{2} \quad (5)$$

egyenlethez jutunk. Ez az összefüggés a j -edik oldatban, λ_i hullámhosszon mért abszorbancia és a teljes koncentrációk között. Mivel $\ell = 1,0$ cm-es küvettahosszúságnál mérünk, ezért a baloldalt a továbbiakban csak abszorbanciaként kezeljük. Az (5) egyenletben három meghatározandó paraméter van (két moláris abszorbancia és az egyensúlyi állandó), két független és egy függő változó (a két teljes koncentráció, valamint az abszorbancia). Ráadásul, ha több hullámhosszon állnak rendelkezésre kísérleti adatok, akkor a függő változók száma eggyel, a meghatározandó paraméterek száma kettővel nő hullámhosszanként. Emiatt az (5) egyenlet linearizálása lehetetlen, a kiértékeléshez nemlineáris paraméterbecslés szükséges. A módszer megértéséhez gondoljuk végig a következőket:

- Az egyszerűség kedvéért először feltételezzük, hogy egy hullámhosszon mért adatokat értékelünk ki. Ha feltételezünk számértékeket a két moláris abszorbancia és az egyensúlyi állandó (továbbiakban csak paraméterek) számára, akkor az (5) egyenlet alapján tudunk számolni egy abszorbanciaértéket a kísérletileg meghatározott teljes koncentrációkból.
- A mért és a számolt abszorbanciák annál kevésbé térnek el egymástól, minél realisabb számértéket adtunk a paramétereknek. Ez egyenértékű azzal, hogy a

$$S_i(K_c, \varepsilon_{\lambda_i}^{I_2}, \varepsilon_{\lambda_i}^{I_3}) = \sum_{j=1}^m \left(A_{j,\lambda_i}^{\text{kísérleti}} - A_{j,\lambda_i}^{\text{számított}} \right)^2 \quad (6)$$

képlettel definiált négyzetösszegfüggvény értékét minimalizáljuk a meghatározandó paraméterek függvényében. Vegyük észre, hogy a fenti függvényben a változók a meghatározandó paraméterek, hiszen a kísérleti adatok ismertek!

- Ha az összes hullámhosszon (n) mért adatokat együtt szeretnénk kiértékelni, akkor egyszerűen összegezni kell az egyedi hullámhosszak négyzetösszegfüggvényeit:

$$S(K_c, \text{összes } \varepsilon) = \sum_{i=1}^n S_i(K_c, \varepsilon_{\lambda_i}^{I_2}, \varepsilon_{\lambda_i}^{I_3}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(A_{j,\lambda_i}^{\text{kísérleti}} - A_{j,\lambda_i}^{\text{számított}} \right)^2 \quad (7)$$

Ennek a függvénynek már több változója lehet, pl. 7 hullámhosszon történt mérés esetén 15. A lényeg azonban ugyanaz: olyan értékeket keresünk a moláris abszorbanciák és az egyensúlyi állandók számára, amelyekre a négyzetösszegfüggvény értéke minimális.

Ez a módszer a nemlineáris paraméterbecslés, amely az egyik legfontosabb eljárás különböző kémiai paraméterek kísérleti adatokból történő kiszámítására. Az irodalomban többféle stratégia (matematikai módszer) található négyzetösszeg minimalizálására^[1,2]. Az itt leírt módszerre régebben speciális programokat kellett írni. Ma már az ingyenes adatbázisokban az Interneten keresztül elérhető, vagy a kereskedelemben

kaphatók olyan programok, amelyek általános esetekben is lehetővé teszik a kiértékelést. Ilyen programok a laboratóriumi gyakorlaton is rendelkezésre állnak. Ezek egyikének a segítségével kell kiszámítani az AM-ből a jód–trijodid reakció egyensúlyi állandóját.

A 2. melléklet részletez egy javaslatot a kiértékelésre, de a hallgatók választhatnak más programokat is. Az utóbbi esetben azonban a programot a hallgatónak kell biztosítani. Az is előfordulhat, hogy a használandó program az 1. táblázatban megadottól különböző formában igényli a kísérleti adatokat. Amennyiben a kiértékeléshez a 2. mellékletben részletezett módot választjuk, akkor a számítások előtt a kísérleti adatokat kétféle formátumban is meg kell adnunk. Az első megegyezik az 1. táblázatban megadott formával, a másikat a mellékletben részletezzük.

2.3.5. A számítások eredményeinek értékelése

A legfontosabb teendő a számítások után, hogy a kapott eredményeket elemezzük, azok megbízhatóságát megállapítsuk. Minden paraméterbecslő program számol bizonyos statisztikai paramétereket, amelyek alapján ez az elemzés megtehető.

A pontosság grafikus szemléltetése általában bonyolult feladat. A konkrét rendszerben azonban viszonylag egyszerűen tudunk szemléltető ábrát készíteni. A kísérleti adatokat transzformáljuk olyan módon, hogy azok a 2. ábrának megfelelően ábrázolhatóak legyenek. Ezt minden mért adatra meg tudjuk tenni. Ha a mért adatok teljesen pontosak lennének, akkor a transzformált adatok az elméleti görbére esnének. Minél pontatlanabb egy mért adat, annál távolabb esik az elméleti görbétől. Így egy könnyen értékelhető ábrát tudunk szerkeszteni. Az adattranszformáció menete a következő:

- A kiszámított moláris abszorbanciák segítségével minden mért abszorbanciából ki tudunk számolni egy egyensúlyi trijodid koncentrációt (tudva, hogy $\ell = 1$ cm a korábbiaknak megfelelően):

$$A = \epsilon^{I_2} \cdot [I_2] + \epsilon^{I_3^-} \cdot [I_3^-] = \epsilon^{I_2} \cdot (T_{I_2} - [I_3^-]) + \epsilon^{I_3^-} \cdot [I_3^-] \longrightarrow [I_3^-] = \frac{A - \epsilon^{I_2} \cdot T_{I_2}}{\epsilon^{I_3^-} - \epsilon^{I_2}}. \quad (8)$$

- A 2. ábrán feltüntetendő pontok x-adata számítható az illesztett egyensúlyi állandó, valamint a teljes jodid és az egyensúlyi trijodid koncentrációból az

$$x = K_c^{\text{illesztett}} \cdot (T_{I_2} - [I_3^-]) \quad (9)$$

összefüggés segítségével. Hasonlóan, az

$$y = \frac{[I_3^-]}{T_{I_2}} \quad (10)$$

egyenlettel számíthatók az ábrázolandó pontok y-adatai.

2.4. Mérési adatok kiértékelése

1. Az elméleti összefoglaló után a jegyzőkönyvnek tartalmaznia kell a mérési tervet és minden olyan elsődleges kísérleti adatot (tömegméréseket, titrálások eredményeit, stb.), amelyek máshol (pl. egy számítógépen) nincsenek rögzítve. A spektrumokat ki kell nyomtatni.
2. A jegyzőkönyvnek tartalmaznia kell – akár nyomtatott, akár leírt formában – az elsődleges kísérleti adatokat, célszerűen az 1. táblázatban megadott formában.
3. A nemlineáris paraméterbecslést az (5) egyenlet alapján elvégezzük minden hullámhosszra külön-külön, és az eredményeket (szórásaikkal együtt!) összefoglaljuk a 2. táblázatnak megfelelő módon. Az egyenletben az abszorbancia (A) a függő, míg a T_{I_2} és $T_{I_2^-}$ a két független változó, és a három meghatározandó paraméter K_c , $\epsilon_{\lambda_1}^{I_3^-}$ és $\epsilon_{\lambda_1}^{I_2}$. A feladatot kétféleképpen kell végrehajtani:

2. táblázat. A mérési eredmények összefoglalása.

Hullámhossz / nm	K_c	ϵ^{I_2} / $M^{-1}cm^{-1}$	ϵ^{I_3} / $M^{-1}cm^{-1}$	Átlagos abszorbancki különbség (fitting parameter)

- Először a kísérlettervezési célkitűzéseknek megfelelően feltételezzük, hogy T_{I_2} jó közelítéssel állandó a mérések során (értékét közelítsük a titrálásból származó értékek átlagával). Ekkor az (5) egyenlet már csak egy független változót (T_{I^-}) és a három illesztendő paramétert tartalmazza. Egy tetszőlegesen kiválasztott program (pl. QtiPlot vagy Excel Solver) segítségével a kiértékeléshez használt legkisebb és legnagyobb hullámhosszhoz tartozó mérési adatok felhasználásával határozzuk meg a három paraméter értékét és szórását. Készítsünk egy-egy ábrát az (5) egyenletnek megfelelően.
- A kísérletek kivitelezésének pontosságától függően T_{I_2} nem szükségszerűen tekinthető állandónak a különböző oldatokban, ezért végezzük el a paraméterbecslést úgy, hogy T_{I^-} mellett T_{I_2} -t is független változóként kezeljük. Ebben az esetben az előbb említett programok már nem alkalmasak a paraméterek meghatározására, az Octave program viszont igen. A két független változóval történő, hullámhosszankénti paraméterbecslést végezzük el a 2. Mellékletben leírtaknak megfelelően minden hullámhossz esetén.

Hasonlítsuk össze a két módszer által szolgáltatott paramétereket és értelmezzük őket a titrálásból kiszámolt T_{I_2} állandóságának tekintetében.

- A nemlineáris paraméterbecslést végrehajtjuk együtt az összes mért adatra és az eredményeket szintén feltüntetjük a 2. táblázatban.
- A paraméterbecslésből számított adatokat röviden elemezni kell a program által számított statisztikai paraméterek alapján. Legyünk különös tekintettel a moláris abszorbanckiák és a számított egyensúlyi állandó szórása közötti összefüggésre!
- Készítsük el a mérés pontosságát illusztráló grafikont. Az ábrának tartalmaznia kell a 2. ábrán vázolt elméleti görbét és a (8)–(10) egyenletek alapján számított transzformált kísérleti adatokat.
Megjegyzés: A 2. ábra vízszintes tengelye logaritmikus beosztású, ezért lineáris beosztású tengely esetén az elméleti görbe az $y=10^x/(1+10^x)$ alakban adható meg és nem az $y=x/(1+x)$ alakban!
- A jegyzőkönyvnek tartalmaznia kell a végrehajtás során elkövetett minden eltérést a leírástól, illetve az elkövetett hibákat is. Ezek részletes leírása nem csökkenti, hanem növeli a jegyzőkönyv értékét!
- A jegyzőkönyv végén foglaljuk össze röviden a gyakorlat során tapasztaltakat, tanultakat és a kiértékelés eredményét!

Ellenőrző kérdések

I. hét: mérés tervezése, telített jód törzsoldat elkészítése

- Miért lehet fontos egy már tanulmányozott egyensúlyi reakció állandójának meghatározása?
- Definiálja az aktivitást és az aktivitási koefficiens híg elektrolitok oldatában!
- Írja le 4–5 mondatban, mit vesz figyelembe a Debye-Hückel elmélet az aktivitási koefficiens számításakor!
- Írja fel a differenciális és integrális van't Hoff egyenletet!

5. Írja le egy-egy mondatban, mit ért teljes-, egyensúlyi-, analitikai- és bemérési koncentráción (analitika!)
6. Miért érdemes jóval több adatot mérni, mint amennyi a számításokhoz okvetlenül szükséges?
7. Mit ért egy egyensúlyi rendszer eloszlás diagramján (analitika!)
8. Hogyan használja fel a trijodid és a teljes jódkoncentráció arányát a végrehajtandó mérések megtervezésekor?
9. Írja fel a jodometria alapegyenleteit (tioszulfát–jód és jodid–jodát reakciók)!
10. Definiálja az ionerősséget! Mekkora az ionerősség a 10^{-4} M ecetsav oldatban ($K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$)?
11. Definiálja az ionerősséget! Mekkora lesz az ionerősség – teljes disszociációt feltételezve – a következő oldatok összeöntése után: $100,0 \text{ cm}^3$ $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, $300,0 \text{ cm}^3$ $0,2 \text{ M FeCl}_3$ és $100,0 \text{ cm}^3$ $1,0 \text{ M HCl}$?
12. Mekkora lesz a $[\text{I}_3^-]$, ha összeöntünk $100,0 - 100,0 \text{ cm}^3$ térfogatú $5 \cdot 10^{-4} \text{ M I}_2$ - és I^- -oldatot ($K_a = 500$)?

II. hét: mérés és értékelés

1. Milyen zavaró reakciókkal számol a trijodid képződésekor?
2. Milyen hatásokon keresztül befolyásolják a mellékreakciók a trijodid képződési állandójának számítását?
3. Vezesse le a trijodid, jód és jodid egyensúlyi koncentrációját megadó képleteket az egyensúlyi állandó és a teljes koncentrációk függvényében!
4. Mi a Lambert-Beer törvény? Hogyan fejezhető ki az abszorbancia a $\text{I}_2 - \text{I}^- - \text{I}_3^-$ egyensúlyi rendszerben?
5. Hogyan készíti el a szükséges I_2 -oldatot?
6. Hogyan határozza meg a teljes jód-koncentrációt?
7. Hogyan lehet meggyőződni arról, hogy a hőmérséklet beállt a mérendő mintában?
8. Milyen elvek alapján választja ki azokat a hullámhosszakot, ahol a méréseket kiértékeli?
9. Mi az abszorbancia mátrix?
10. Mi a négyzetösszegfüggvény és mi a szerepe a nemlineáris paraméterbecslésben?
11. Hogyan szemléltethetők grafikusán a kísérleti adatok hibái?

1. Melléklet: Jodometriás titrálások kivitelezése

A gyakorlat során jodometriás eljárásokat alkalmazunk a törzsoldatok töménységének meghatározására. Először a nátrium-tioszulfát mérőoldat pontos koncentrációját határozzuk meg ismert összetételű KIO_3 -oldat titrálásával, majd a két törzsoldatban meghatározzuk a pontos jódkoncentrációt.

Már említettük, hogy a szakkönyvekben receptszerűen megadott jodometriai eljárásokat olyan jódkoncentrációkra dolgozták ki, amelyek legalább egy nagyságrenddel nagyobbak, mint a gyakorlat során alkalmazott koncentrációtartomány ($\sim 1 - 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$). Emiatt az analitikai kézikönyvek receptjeit értelemszerűen módosítani kell. A következő zavaró hatások nehezítik a titrálás pontos végrehajtását:

- A jód jelentős mértékben szublimálhat az oldatokból. *Megoldás:* A jódtartalmú mintákat mindig olyan oldatba tesszük bele, ami nagy feleslegben tartalmaz jodidot. Így trijodid képződik, ami a tioszulfáttal ugyanúgy reagál, mint a jód, de nem szublimál.
- A szükséges koncentrációviszonyoknál a tioszulfát és a jód reakciója nem pillanatszerű. *Megoldás:* A titrálást a végpont közelében lassan kell végrehajtani, a cseppek hozzáadása között 10–15 másodpercet várni kell.
- A jodát- és jodidion közötti reakció nem pillanatszerű. *Megoldás:* Néhány percet várni kell az oldatok összeöntése és a titrálás között.
- Az oldott oxigén az oldat jodidtartalmával lassú reakcióban jódot eredményez. *Megoldás:* Az oldott oxigént a titrálendő mintából ki kell űzni, még a szükséges jodid mennyiség hozzáadása előtt. Erre a legcélszerűbb megoldás az, hogy a savas oldathoz hidrogénkarbonátot adunk. A fejlődő CO_2 kiszorítja az oxigént az oldatból és – nehezebb lévén a levegőnél – egy párnát képez a titrálendő oldat felett, ami a titrálás során megakadályozza az oxigén bejutását az oldatba. Ehhez természetesen az kell, hogy a titrálás alatt ne rázzuk túlságosan az oldatot!
A KHCO_3 hozzáadásakor az oldat nem tartalmazhat jódot, mert a CO_2 azt is kihajtja! Az esetlegesen oldatban maradt oxigén hatását vakpróbával vehetjük figyelembe.
- A tioszulfát savkatalizáltan bomlik. *Megoldás:* A kézikönyvek által ajánlott sósav helyett ecetsavat használunk a titráláshoz. Így a savkatalizált bomlás mértéke a titrálás alatt elhanyagolható lesz.
- A kisebb koncentrációk miatt nehezebb a végpont észlelése. *Megoldás:* Csakis friss (egy hónapnál nem régebbi) keményítőoldatot és annak is csak a tisztáját használjuk! A keményítőt csak a végpont elérése előtt néhány cseppel tegyük a titrált oldatba. Az éppen titrált oldat legfeljebb szobahőmérsékletű legyen, de szükség esetén jéggel le lehet hűteni $5 - 10^\circ\text{C}$ közé.

Ezen buktatókat a következő eljárások pontos végrehajtásával tudjuk elkerülni:

- Keményítőoldat készítése: $250 - 300 \text{ cm}^3$ -es Erlenmeyer-lombikban $0,1 \text{ g}$ szalicilsavat oldunk 100 cm^3 forrásban lévő desztillált vízben. Egy nagyobb kémcsőben kb. 1 g burgonyakeményítőt kb. 15 cm^3 vízzel összerázunk, majd ezt a szalicilsavoldatba öntjük. Az így kapott oldatot addig forraljuk, amíg áttetszően opálos lesz. Ekkor az oldatot lehűtjük, szükség esetén 100 cm^3 -re kiegészítjük és vattapamacson leszűrjük. *Kukoricakeményítővel dolgozva ugyanez az eljárás érvényes, de az oldat csak kb. egy hétig használható!*
- KIO_3 -oldat titrálása $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -oldattal: A jódszámlombikba (csiszolt dugós Erlenmeyer-lombik) bemérjük a szükséges KIO_3 -ot, kb. 5 cm^3 tömény ecetsavat és $\sim 20 - 50 \text{ cm}^3$ desztillált vizet. Az oldathoz hozzáadunk $\sim 1 \text{ g}$ KHCO_3 -ot (úgy, hogy a lombik tartalma ne pezsegen ki!), majd a pezsgés befejeződése után kb. $0,3 \text{ g}$ KI -ot oldunk fel. Az előre megnedvesített kupakkal lezárjuk a jódszámlombikot, eltesszük 5 percre sötétbe, és ezután titráljuk a fent leírtak alapján.
- I_2 -tartalmú oldatok titrálása $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -oldattal: A jódszámlombikba bemérünk $\sim 30 - 40 \text{ cm}^3$ desztillált vizet és kb. 5 cm^3 tömény ecetsavat. Az oldathoz hozzáadunk $\sim 1 \text{ g}$ KHCO_3 -ot, majd a pezsgés befejeződése után kb. $0,3 \text{ g}$ KI -ot oldunk fel. A KI feloldódása után a jódtartalmú mintát beleengedjük a lombikba, és a mintát azonnal titráljuk a fent leírtak figyelembevételével.

2. Melléklet: Octave program használata a mérési adatok kiértékelésére

Ebben a részben megmutatjuk, hogyan lehet kiértékelni a mért adatokat egy nemlineáris paraméterbecslést végző, Octave nyelven írt program (`trijodid.m`) használatával, amely a kurzus honlapjáról letölthető. A program használatához a következőkre van szükség:

1. Egy telepített, 4.0.3 vagy ennél újabb verziójú Octave programra. A telepítő programok, vagy a szükséges iránymutatás a `https://www.gnu.org/software/octave` InterNet oldalon érhető el minden operációs rendszerre.
2. Az Octave-on belül egy telepített, `optim` nevű, nemlineáris paraméterbecslést végző Octave-csomagra. Windows alatt ez már rendelkezésre áll, ha az Octave-ot a szokványos módon telepítették. A többi rendszeren ez általában külön telepítendő az Octave-Forge rendszeren keresztül (ld. a fenti weboldalt)

Az értékelés előkészítése

1. A Zeiss Jena Specord S200-as spektrofotométerrel mért adatfájlokat gyűjtsük össze egy könyvtárba, aminek a neve ne tartalmazzon se ékezetes karaktereket, se szóközöket. Talán a legjobb választás a könyvtárnévre az a – maximálisan öt – betű, ami a mérésorozat alapneveként lett megadva a mérőprogramnak. Ezt a betűsorozatot *basename*-ként hivatkozza ez a melléklet a továbbiakban, a konkrét hivatkozásokban mindig ezt kell behelyettesíteni (pl. ha a méréskor a *JJJJ* nevet választottuk, akkor a *basename* minden előfordulását *JJJJ*-vel kell helyettesíteni).

Ha a használt számítógépen nincsenek rendszergazdai jogosultságok, akkor ezt a könyvtárat érdemes a `C:\Users\Public\Documents`-en belül létrehozni, itt lesznek a legkisebb valószínűséggel problémák az írásjogosultsággal. A Kémiai Intézet Oktatási Szintjén levő számítógépeken még megfelelő hely a `C:\OctaveWork` könyvtáron belül létrehozott alkönyvtár is.

2. Ebbe a könyvtárba kell bemásolni a megfelelő verziójú `trijodid.m` fájlt is. A számolások előtt ellenőrizzük, hogy a legújabb változatot használjuk-e! A fájl utolsó soraiban megtalálható az egyes verziók dátuma és a változtatások részletezve, ez alapján eldönthető, hogy jó programot használunk-e.
3. Ebben a könyvtárban létre kell hozni egy szövegfájlt, kötelezően *basename.cnc* névvel.¹ Ennek a fájlnak minden sora egy-egy mért spektrumhoz tartozik és három adatot tartalmaz: az adott mért oldatban a jód és a jodid teljes koncentrációját (az 1. táblázat második és harmadik oszlopa), valamint a megfelelő adatfájl nevében lévő sorszámot. A végén a fájlnak hasonlóan kell kinézni, mint a `trijodid.m` fájl 124–137. sorai, csak százalékjelek és pontosvesszők nélkül. *A tizedesjel csak tizedespont lehet, vessző nem!* Az első sornak kötelezően a referenciaspektrum adatainak kell lennie.

Értékelés

1. Indítsuk el az Octave programot.
2. Miután megjelenik a program ablaka, ennek bal felső részében látható *File Browser* segítségével navigáljunk el az adatokat tartalmazó könyvtárba.
3. Kétszer rákattintva, olvassuk be a `trijodid.m` fájlt az Octave szerkesztőjébe, ami a programablak jobb oldalán jelenik meg. A program elindítható az *Editor* ablakban akár az *F5* billentyű megnyomásával, akár a *Save File and Run* ikonra történő kattintással.
4. Az indítás után egy előugró ablakban válasszuk ki a használandó nyelvet, majd kattintsunk az *OK* gombra. Itt meg kell jegyezni, hogy az Octave grafikája még nincs felkészítve az ékezetes betűk kezelésére, emiatt ún. repülő ékezetek biztosítják a magyar helyesírást.

¹Ha a Windows Jegyzettömbjével (Notepad) hozzuk létre ezt a fájlt, akkor mentés előtt a „Fájl típusa:”-t „Minden fájl (*.*)”-ra kell állítani, egyébként a Windows automatikusan hozzáfűzi a „.txt” kiterjesztést a fájlnevhez. Ha mégis rossz fájlnevet adtunk meg, akkor a Fájlkezelőben azt át kell nevezni.

5. A következő előugró ablakban a *basename*-t kell megadni. Figyelemmel kell lenni arra, hogy a kis- és nagybetűk nem azonosak az Octave számára! Az *OK* gomb lenyomása után lehet, hogy akár egy-két percet is várni kell, amíg az első ábra és a következő előugró ablak megjelenik, de a további használat alatt a működés már gyors lesz.² Ha két percnél is többet kellene várni, akkor ellenőrizzük, hogy van-e hibüzenet a *Command Window* ablakban. Ha igen, akkor a hibát meg kell keresni, és újratekdeni az értékelést. Ilyen hiba lehet pl., hogy az a PDF fájl, amit a program írni akar, már nyitott egy másik programban.
6. A várakozás után megjelenik egy ábra, amely az összes mért, referenciával már korrigált spektrumot mutatja. Emellett megjelenik egy új előugró ablak is, amely segítségével a számolásokban használandó hét hullámhossz nm-ben kifejezett számértékét kell megadni. Ha ezeket a hullámhosszakat a gyakorlatvezető nem adta meg, akkor a hét hullámhosszat most kell kiválasztani a leírásban részletezett megfontolásoknak megfelelően. A kiválasztásban segít, hogy az egérmutató pontos helyét az ábra ablaka mindig mutatja. Az előugró ablak addig ismétlődik, amíg a hét hullámhossz nincs helyesen megadva. Figyelemmel kell lenni arra is, hogy nem biztos, hogy minden hullámhosszon van mért adat. Ha a program emiatt áll le, akkor a *Command Window* ablakban a *w* változóban nézzük meg a használható hullámhosszakot, majd indítsuk újra az értékelést.
7. A hullámhosszak kiválasztása és megadása után a program függőleges vonalakkal megjelöli az ábrán a választott hullámhosszakot, táblázatos formában megadja a mért abszorbanciákat (gyakorlatilag az 1. táblázatot), és automatikusan elmenti az ábrát PDF formában, *basename_curves.pdf* néven. Erről meggyőződhetünk az Octave *File Browser* ablakában, ahol a fájlra kétszer kattintva az megjeleníthető.
8. Az újonnan előugró ablakban először kilenc lehetőség jelenik meg, amelyekkel elvégezhetjük az összes szükséges számolást, amelyekhez a program a szükséges kezdeti értékeket automatikusan választja ki. Érdemes a nemlineáris paraméterbecsléseket sorban végrehajtani.
9. Az egy hullámhosszon történő illesztések eredményeit a program egy-egy ábrán foglalja össze, amelyen a mért adatok és az illesztet görbe vannak feltüntetve. Hogy a görbék kezdeti, meredek szakaszán is érzékelhető legyen az illeszkedés mértéke, a görbéket megrajzoljuk mind lineáris, mind logaritmikus *x*-tengelyen. A mért és számolt adatok közötti átlagos eltérés, valamint az eredményként kapott egyensúlyi állandó és moláris abszorbanciák az alsó ábrán láthatók a standard hibáikkal együtt. Az előugró ablak *OK* gombjára kattintva a program az ábrát elmenti *basename_???nm.pdf* néven, ahol a kérdőjelek helyén a hullámhossz számértéke szerepel. Ha az illesztés sikertelen volt, akkor ábra nem jelenik meg, csak egy információ a tényről. Ebben az esetben is az *OK* gomb megnyomásával mehetünk tovább.
10. Ha néhány hullámhosszon történő számolás során kiderül, hogy valamelyik spektrummal baj van, akkor ellenőrizzük még egyszer, jól vannak-e megadva a teljes koncentrációk. Az esetleges hibát korrigáljuk a *basename.cnc* fájlban, vagy ha nem találjuk a hiba okát, akkor az adott sort töröljük ebből a fájlból. Ezekben az esetekben kezdjük előlről az értékelést az 1-es ponttól.
11. Az összes hullámhosszon történő illesztés hasonló az előzőekhez, csak az illesztet paraméterek nincsenek feltüntetve az ábrán, és a mentett ábra neve *basename_all.pdf*.
12. Ha mind a nyolc illesztést elvégeztük, akkor két újabb menüpont jelenik meg a *Számolások* ablakban. Az elsővel az eredmények összefoglaló táblázatát kapjuk meg a *basename_results.txt* nevű szövegfájlban, míg a másikkal a mérés pontosságát illusztráló grafikont *basename_distribution.pdf* néven. Ez utóbbiban a felső ábra az összes mérést tartalmazza akkor is, ha egy-egy pont nagyon hibás és eltorzítja az ábrát; az alsó ábra függő változójának tartománya rögzített a $-0,1 - 1,1$ értékre.
13. Az értékelés befejeztével zárjuk be az Octave programot (sok memóriát fogyaszt!).

²A szokatlan várakozásnak két oka van. Egyrészt, az Octave csak az első ábra készítésekor inicializálja a grafikus részeket, nem a program indulásakor. Másrészt, ez alatt az idő alatt a *trijodid.m* program az összes mért adatot beolvassa és olyan formára hozza, hogy a továbbiakban gyorsan lehessen számolni velük.

14. A program elkészít minden ábrát és táblázatot, amit a leírás kér. A jegyzőkönyvet egy részletes diszkusszióval fejezzük be, mely a kapott eredmények értelmezését és a következtetések levonását is tartalmazza. Az előírt ábrákat elegendő fekete-fehér nyomtatásban mellékelni.

Hivatkozások

- [1] P. Valkó, S. Vajda, *Műszaki–tudományos feladatok megoldása személyi számítógéppel*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1987.
- [2] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, *Numerical Recipes in FORTRAN/Pascal/C. The art of Scientific Computing*. Cambridge, University Press, 1989–1992.