

ĆWICZENIE NR 6

WYZNACZANIE STAŁEJ DYSOCJACJI WSKAŹNIKÓW ALKACYMETRYCZNYCH METODĄ SPEKTROFOTOMETRYCZNĄ

Wykonanie ćwiczenia

1. Zapoznać się z instrukcją obsługi spektrofotometru. Włączyć spektrofotometr.
2. Umyć kuwetki, opłukać wodą destylowaną i osuszyć z zewnątrz bibułą. Chwytać tylko za matowe ścianki kuwetek!

Obliczenia K_a oparte na pomiarach absorbancji w całym zakresie widma

1. Posługując się załączonymi tablicami składu roztworów buforu Brittona-Robinsona, sporządzić następujące roztwory buforowe: dwa roztwory o skrajnych wartościach pH równych 1,98 i 11,98 oraz 4 roztwory o wartościach pH leżących w zakresie, w którym następuje zmiana barwy badanego wskaźnika (zakres ten podaje prowadzący ćwiczenie.) i zmierzyć ich pH.
2. Wyznaczyć widma absorpcji wskaźnika w roztworach buforowych wszystkich roztworów.

W tym celu: Do suchej i czystej kolbki wprowadzić pipetą **8 cm³ roztworu buforowego**, przygotowanego zgodnie z p. 1. oraz dodać odpowiednią objętość badanego wskaźnika $V_{\text{wskaz.}}$ (objętość roztworów wskaźnika podaje prowadzący ćwiczenia).

Uwaga: roztwór wskaźnika dodawać do roztworu buforowego **bezpośrednio** przed pomiarem absorbancji. Objętość badanego roztworu oraz wszystkich kolejnych roztworów barwnika w odpowiednich roztworach buforowych musi być taka sama i równa 8 cm³ buforu + $V_{\text{wskaz.}}$.

Przepłukać kuwetkę spektrofotometru przygotowanym roztworem, napęlnić i nakryć wieczkiem. Wyznaczyć absorbancję roztworów w zależności od długości fali w zakresie 400–700 nm, stosując jako odnośnik wodę. Długość fali zmieniać co 20 nm.

Uwaga: w przypadku wskaźnika jednobarwnego przeprowadzić pomiary absorbancji w zakresie, w którym występuje absorpcja światła.

3. Na kontrolce podać:
 - rodzaj wskaźnika,
 - objętość wskaźnika dodawanego do buforu [cm³],
 - wartości pH poszczególnych roztworów buforowych,
 - wartości absorbancji w funkcji długości fali dla wszystkich roztworów.

Obliczenia i opracowanie wyników

Współczesne spektrofotometry umożliwiają szybką rejestrację widma w szerokim zakresie długości fal. Pozwala to na przeprowadzenie obliczeń stężeń substancji absorbujących światło, obydwu form – zdysocjowanej i niezdisocjowanej, na podstawie wartości absorbancji uzyskanych przy kilku wybranych długościach fali.

1. Obliczenia pK_a .

Wskaźnik dysocjuje zgodnie z równaniem:



i stopień jego dysocjacji w i -tym roztworze buforowym, w którym istnieją obie formy HA oraz A^- (tj. z wyłączeniem roztworów ze skrajnymi wartościami pH), jest zdefiniowany wzorem ogólnym:

$$\alpha_i \equiv \frac{[A^-]_i}{c_0}, \quad (5)$$

gdzie: c_0 – całkowite stężenie wskaźnika,

$[A^-]_i$ – stężenie formy zdysocjowanej w danym roztworze.

Wartości α_i obliczamy z zależności:

$$\alpha_i = \frac{\sum_{k=1}^m (A_{i,\lambda_k} - A_{HA,\lambda_k})(A_{A,\lambda_k} - A_{HA,\lambda_k})}{\sum_{k=1}^m (A_{A,\lambda_k} - A_{HA,\lambda_k})^2} \quad i = 1, \dots, n, \quad (6)$$

gdzie:

- A_{i,λ_k} – absorbancja i -tego roztworu przy długości fali λ_k ,
- A_{HA,λ_k} – absorbancja roztworu o pH=1,98, w którym wskaźnik występuje tylko w postaci niezdisocjowanej HA,
- A_{A,λ_k} – absorbancja roztworu o pH=11,98, w którym wskaźnik występuje tylko w postaci zdysocjowanej A^- .
- m – liczba długości fal λ_k , przy których zmierzono absorbancje roztworów.

2. Uzasadnienie równania (6):

Według prawa Lamberta-Beera dla każdego składnika i :

$$A_{i,\lambda} = \varepsilon_{i,\lambda} l_{opt} c_i, \quad (7)$$

gdzie $A_{i,\lambda}$ oznacza absorbancję roztworu i -tego składnika o stężeniu c_i przy danej długości fali λ , $\varepsilon_{i,\lambda}$ – jego współczynnik absorbancji molowej, l_{opt} – długość drogi optycznej.

Absorbancja mieszaniny składników barwnych podlega prawu addytywności, tzn:

$$A_\lambda = A_{1,\lambda} + A_{2,\lambda} + \dots + A_{k,\lambda}, \quad (8)$$

gdzie: A_λ oznacza absorbancję roztworu będącego mieszaniną k -składników przy fali o długości λ .

Całkowite widmo absorpcji wskaźnika obecnego w i -tym roztworze buforowym, występującego w roztworze w postaci niezdisocjowanej HA i zdysocjowanej A^- , możemy zapisać w następującej postaci:

$$A_i = (1 - \alpha_i)A_{HA} + \alpha_i A_{A^-}, \quad (9)$$

gdzie:

- $\mathbf{A}_i$ reprezentuje wektor $\mathbf{A}_i = [A_{i,\lambda_1}, A_{i,\lambda_2}, \dots, A_{i,\lambda_m}]$ ze składowymi stanowiącymi absorbancje i -tego roztworu dla długości fal $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m$:
- $\mathbf{A}_{HA}, \mathbf{A}_A$ – wektory absorbancji odpowiednio:
 - roztworu o na tyle niskim pH (w tym ćwiczeniu pH=1,98), że wskaźnik występuje tylko w postaci niezdisocjowanej HA,
 - roztworu o na tyle wysokim pH (w tym ćwiczeniu pH=11,98), że wskaźnik występuje tylko w postaci zdysocjowanej A^- .
- α_i oznacza stopień dysocjacji wskaźnika w i -tym roztworze.

Uwaga: zapis absorbancji w postaci równania (9) jest możliwy tylko wówczas, gdy we wszystkich roztworach stężenie c_0 jest takie samo. **Z tego względu roztwory winne być sporządzone bardzo starannie.**

Przekształcając (9) do postaci:

$$\mathbf{A}_i - \mathbf{A}_{HA} = \alpha_i (\mathbf{A}_A - \mathbf{A}_{HA}), \quad (9a)$$

a następnie mnożąc obie strony równania przez wyrażenie $(\mathbf{A}_A - \mathbf{A}_{HA})^T$ będące wektorem transponowanym $(\mathbf{A}_A - \mathbf{A}_{HA})$ zapisanym w postaci kolumnowej, otrzymamy:

$$(\mathbf{A}_i - \mathbf{A}_{HA}) \cdot (\mathbf{A}_A - \mathbf{A}_{HA})^T = \alpha_i (\mathbf{A}_A - \mathbf{A}_{HA}) \cdot (\mathbf{A}_A - \mathbf{A}_{HA})^T. \quad (9b)$$

Wynika stąd wzór na α_i o postaci:

$$\alpha_i = (\mathbf{A}_i - \mathbf{A}_{HA}) \cdot (\mathbf{A}_A - \mathbf{A}_{HA})^T \cdot \left((\mathbf{A}_A - \mathbf{A}_{HA}) \cdot (\mathbf{A}_A - \mathbf{A}_{HA})^T \right)^{-1}. \quad (10)$$

Uwaga: iloczyny $(\mathbf{A}_i - \mathbf{A}_{HA}) \cdot (\mathbf{A}_A - \mathbf{A}_{HA})^T$ oraz $(\mathbf{A}_A - \mathbf{A}_{HA}) \cdot (\mathbf{A}_A - \mathbf{A}_{HA})^T$ są skalarami.

W szczegółowym zapisie równanie (10) przedstawia się następująco:

$$\alpha_i = \frac{\sum_{k=1}^m (A_{i,\lambda k} - A_{HA,\lambda k}) \cdot (A_{A,\lambda k} - A_{HA,\lambda k})}{\sum_{k=1}^m (A_{A,\lambda k} - A_{HA,\lambda k})^2}. \quad (10a)$$

Z wyrażenia na stałą równowagi dysocjacji wskaźnika (współczynniki aktywności dla zachowania prostoty obliczeń zostały przyjęte za równe 1):

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} (c^\theta)^{-1}, \quad (11)$$

gdzie c^θ jest stężeniem standardowym ($= 1 \text{ mol/dm}^3$), otrzymamy:

$$pK_a = pH_i - \log\left(\frac{\alpha_i}{1 - \alpha_i}\right) \quad i = 1, \dots, n. \quad (12)$$

Przy założeniu, że pomiar absorbancji jest bardziej dokładny niż pomiar pH przygotowywanych roztworów, wyznaczmy optymalną wartość pK_a , minimalizując sumę kwadratów odchyleń doświadczalnego pH_{exp} i pH obliczonego z równania (12):

$$s = \sum_{i=1}^n \left(pH_{exp,i} - pK_a - \log\left(\frac{\alpha_i}{1 - \alpha_i}\right) \right)^2 = \min. \quad (13)$$

Z warunku:

$$\frac{\partial s}{\partial pK_a} = 0$$

otrzymamy wyrażenie na najlepszy estymator pK_a :

$$p\bar{K}_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(pH_{\text{exp},i} - \log \left(\frac{\alpha_i}{1 - \alpha_i} \right) \right) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n pK_{a,i}. \quad (14)$$

Jak widać, $p\bar{K}_a$ jest równe średniej arytmetycznej z $pK_{a,i}$ obliczonych z równania (10a) i doświadczalnych wartości pH roztworów $1, \dots, n$.

Odchylenie standardowe $p\bar{K}_a$ obliczymy ze wzoru:

$$s_{p\bar{K}_a} = \left(\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (pK_{a,i} - p\bar{K}_a)^2 \right)^{1/2}. \quad (15)$$

3. Zarejestrowane wartości absorbancji zestawić w arkuszu kalkulacyjnym (np. Open Office Calc, Microsoft Excel) i wykreślić widma absorpcji.

(Zwrócić uwagę na kształt widm otrzymanych dla różnych wartości pH, a w przypadku widm wskaźników dwubarwnych zaobserwować, czy wszystkie widma przecinają się w jednym, czy w kilku punktach).

4. Końcowe wyniki obliczeń zestawić w tabeli:

Nazwa wskaźnika:

zakres zmiany barwy wskaźnika: pH:–.....

objętość wskaźnika =cm³,

Nr roztworu	pH _i	α_i	$pK_{a,i}$
1			
2			
....			
<i>n</i>			

$p\bar{K}_a = \dots\dots\dots$; Odch. std. $s_{p\bar{K}_a} = \dots\dots\dots$

Do sprawozdania dołączyć wydruk z arkusza kalkulacyjnego.

5. Przedstawić wykres zależności: $\alpha = f(pH_{\text{exp}})$.
6. Przeprowadzić dyskusję otrzymanych wyników.

BUFOR BRITTONA I ROBINSONA (pH = 2–12)

Roztwór zasadniczy: 0,04 M CH₃COOH, 0,04 M H₃PO₄, 0,04 M H₃BO₃.

W celu uzyskania roztworu o określonym pH do 8 cm³ roztworu podstawowego dodaje się odpowiednie objętości 0,2 M NaOH, zgodnie z poniższą tabelą. Wartości pH podano dla temp. 18°C.

pH	V _{NaOH} [cm ³]	pH	V _{NaOH} [cm ³]	pH	V _{NaOH} [cm ³]
1,81	0,0	5,02	2,8	9,11	5,6
1,89	0,2	5,33	3,0	9,37	5,8
1,98	0,4	5,72	3,2	9,62	6,0
2,09	0,6	6,09	3,4	9,91	6,2
2,21	0,8	6,37	3,6	10,38	6,4
2,36	1,0	6,59	3,8	10,88	6,6
2,56	1,2	6,80	4,0	11,20	6,8
2,87	1,4	7,00	4,2	11,40	7,0
3,29	1,6	7,24	4,4	11,58	7,2
3,78	1,8	7,54	4,6	11,70	7,4
4,10	2,0	7,96	4,8	11,82	7,6
4,35	2,2	8,36	5,0	11,92	7,8
4,56	2,4	8,69	5,2	11,98	8,0
4,78	2,6	8,95	5,4		

Literatura

1. Ceynowa J., Litowska M., Nowakowski R., Ostrowska-Czubenko J., *Podręcznik do ćwiczeń laboratoryjnych z chemii fizycznej*, Wyd. UMK, Toruń 2006, s. 64–76.
2. Pigoń K., Ruziewicz Z., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa, 1986, s. 323–331.
3. Sobczyk L., Kiswa A., Gatner K., Koll A., *Eksperymentalna chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1982, s. 489–499.
4. Steiner E., *Matematyka dla chemików*, PWN, Warszawa 2001.