

Wyznaczanie stałej dysocjacji wskaźnika kwasowo - zasadowego metodą absorpcyjometryczną

Jako **wskaźniki kwasowo-zasadowe** stosuje się zwykle rozpuszczalne w wodzie słabe kwasy organiczne o dużych cząsteczkach, zawierających ugrupowania absorbujące promieniowanie z zakresu widzialnego. W roztworze wodnym ustala się równowaga pomiędzy formą kwasową (HIn) i zasadową (In⁻) wskaźnika



Zakładając, że w roztworze rozcieńczonym aktywność wody jest równa jedności oraz, że aktywności pozostałych składników układu można zastąpić stężeniami, stałą równowagi wyrażamy jako

$$K = \frac{[\text{In}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIn}]} \quad (2)$$

Po obustronnym logarytmowaniu równanie (2) przyjmuje postać

$$\log K = \log[\text{In}^-] + \log[\text{H}_3\text{O}^+] - \log[\text{HIn}] \quad (3)$$

Wiedząc, że

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] = pH \quad \text{oraz} \quad -\log K = pK \quad (4)$$

otrzymujemy po przekształceniach wyrażenie

$$\log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = -pK + pH \quad (5)$$

Z równania tego wynika, że gdy obie formy wskaźnika występują w równych ilościach, czyli

$$[\text{HIn}] = [\text{In}^-],$$

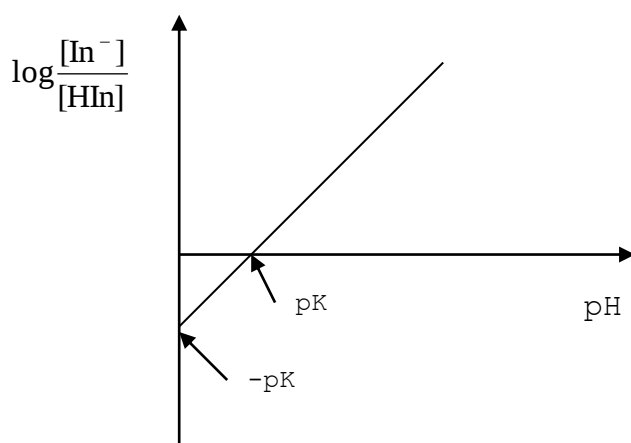
to

$$\log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = 0 \quad \text{i} \quad pK = pH$$

Gdy wartość pH jest mniejsza od pK , wskaźnik występuje głównie w formie kwasowej i ma

charakterystyczne dla tej formy zabarwienie. Gdy natomiast pH jest większe od pK , w roztworze przeważa forma zasadowa (o innym zabarwieniu). Końcowy punkt miareczkowania przy pomocy wskaźnika odpowiada wartości pH roztworu równej pK , przy której następuje wyraźna zmiana barwy roztworu.

Wykres zależności $\log \frac{[In^-]}{[HIn]}$ od pH (równanie 5) jest rosnącą linią prostą o nachyleniu jednostkowym. Punkt przecięcia z osią rzędnych dla $pH = 0$ odpowiada wartości $-pK$ oraz punkt przecięcia z osią odciętych (oś pH) daje nam wartość pK wskaźnika (rysunek 1).



Rys. 1. Sposób wyznaczania pK wskaźnika.

W celu wyznaczenia stosunku stężeń formy kwasowej i zasadowej wskaźnika stosujemy metodę absorpcyjometryczną.

Elektronowe widma absorpcyjne

Przejścia między stanami energetycznym w cząsteczkach mogą być związane z absorpcją lub emisją kwantów promieniowania o energii odpowiadającej różnicy między tymi poziomami. O intensywności danego pasma decydują tzw. reguły wyboru, które określają prawdopodobieństwo przejścia między dwoma stanami energetycznymi. Jeśli przejście jest bardzo mało prawdopodobne, mówimy, że jest ono wzbronione.

Prawdopodobieństwo przejścia jest tym większe im większe jest nakładanie się chmur

elektronowych obrazujących rozkład ładunku w obu stanach. Wzbronione są przejścia między stanami o różnej multipletowości. Multipletowość stanu określa się jako $2S + 1$, gdzie S jest sumarycznym spinem. W związkach organicznych stan podstawowy jest z reguły stanem singletowym ($S = 0$), toteż w widmach absorpcyjnych obserwujemy najczęściej przejścia singlet – singlet.

Energie potrzebne do zmiany rozkładu elektronów w cząsteczce wynoszą kilka elektronowoltów ($1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J} = 8065 \text{ cm}^{-1}$). Promieniowanie elektromagnetyczne charakteryzuje długość fali λ (wyrażana najczęściej w nm), częstość ν (Hz) lub liczba falowa $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ (wyrażana zazwyczaj w cm^{-1}). Pomiędzy długością fali a częstością istnieje relacja:

$$\lambda \nu = c \quad (6)$$

gdzie c jest prędkością światła.

Według teorii kwantowej wiązka promieniowania o częstości ν stanowi strumień fotonów o energii, równej według Plancka

$$E = h\nu = hc/\lambda = hc\tilde{\nu} \quad (7)$$

Gdzie: h jest stałą Plancka ($h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$). W próżni fotony poruszają się z prędkością c ($c = 2,998 \times 10^8 \text{ m/s}$).

Promieniowanie elektromagnetyczne, w zależności od energii dzieli się na: promieniowanie γ , nadfioletowe, widzialne, podczerwone, mikrofalowe i radiowe.

Tabela 1. Długości fali promieniowania elektromagnetycznego.

Promieniowanie	Długość fali λ [nm]
Roentgena i γ	< 3
Nadfiolet	3 – 300
Widzialne	300 – 800
fioletowe	~ 420
niebieskie	~ 470
zielone	~ 530
żółte	~ 580

pomarańczowe	~ 620
czerwone	~ 700
Podczerwień	1000 nm – 3 mm
Mikrofale	3 mm – 30 cm
Fale radiowe	> 30 cm

Barwa substancji zależy od zakresu promieniowania przez nią absorbowanego. Oko ludzkie reaguje na promieniowanie z zakresu widzialnego. Jeśli substancja absorbuje z wiązki światła białego światło niebieskie i czerwone, a nie absorbuje zielonego, to widzimy ją jako zabarwioną na zielono.

Zdolność do absorpcji promieniowania przez układ zależy od rodzaju substancji, długości drogi optycznej (grubości warstwy) i stężenia substancji. Zmiana natężenia promieniowania dI w wyniku przejścia absorpcyjnego przez warstwę roztworu o grubości dl i stężeniu c jest proporcjonalna do natężenia promieniowania padającego na tę warstwę, grubości warstwy i stężenia:

$$-dI = \kappa I c dl \quad (8)$$

gdzie κ jest współczynnikiem proporcjonalności (współczynnik absorpcji).

Równanie to można zapisać jako

$$\frac{dI}{I} = -\kappa c dl \quad (9)$$

Aby obliczyć natężenie promieniowania opuszczającego próbkę o grubości l musimy to wyrażenie scałkować, zakładając, że stężenie c jest jednakowe w całej próbce

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -\kappa c \int_0^l dl \quad (10)$$

Oznaczmy natężenie światła padającego na próbkę jako I_0 . Po scałkowaniu równania (10) otrzymamy wyrażenie zwane prawem **Lamberta – Beera**, zapisywane jako

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\kappa c l \quad (11)$$

lub

$$\log \frac{I_0}{I} = \varepsilon c l \quad \text{oraz} \quad I = I_0 10^{-\varepsilon c l} \quad (12)$$

gdzie $\varepsilon = \kappa / 2,303$ - **molowy współczynnik ekstynkcji**, który zależy od rodzaju substancji, długości fali, nie zależy natomiast od stężenia ani grubości warstwy,

c - stężenie wyrażone w mol/dm³,

l - grubość warstwy roztworu (kuwety) wyrażona w cm,

I_0 - natężenie promieniowania padającego,

I - natężenie promieniowania opuszczającego próbkę (przechodzącego).

Wielkość $\log \frac{I_0}{I}$ nosi nazwę **absorbancji**, (A), natomiast stosunek natężenia promieniowania opuszczającego próbkę do natężenia padającego nosi nazwę **transmitancji** (T); najczęściej transmitancję podaje się w procentach.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon c l \quad T = \frac{I}{I_0} \times 100\% \quad (13)$$

Widmo absorpcyjne związku jest wykresem zależności absorbancji (molowego współczynnika ekstynkcji) lub transmitancji od długości fali (częstości lub liczby falowej).

Wiązka promieniowania padająca na kuwetę napełnioną roztworem ulega osłabieniu nie tylko na skutek absorpcji promieniowania, lecz także z powodu odbicia i rozproszenia na powierzchniach oddzielających poszczególne fazy (gaz-szkło, szkło-ciecz) i na cząstkach zawiesin. Prowadząc pomiary absorbancji dąży się do eliminacji lub standaryzacji strat wywołanych przez odbicie i rozproszenie. Można tego dokonać mierząc natężenie wiązki promieniowania przechodzącego na przemian przez kuwetę z badanym roztworem i kuwetę z odnośnikiem, którym jest zwykle użyty do przygotowania roztworu rozpuszczalnik.

Absorbancja jest wielkością addytywną, to znaczy, że jeśli można zaniedbać oddziaływania między składnikami układu, to absorbancja układu jest sumą absorbancji poszczególnych składników:

$$A = l \sum_i c_i \varepsilon_i \quad (14)$$

Absorpcję fotonu można często przypisać wzbudzeniu elektronów o małych energiach

wzbudzenia, zlokalizowanych w obrębie niewielkiej grupy atomów. Grupy takie nazywane są **chromoforami**. Zwykle zawierają one wiązania podwójne, na przykład $-C=C-$, $-N=N-$, $=C=O$, $-C_6H_4-$. Inne grupy, tzw. auksochromy, wzmacniają działanie chromoforów. Do auksochromów zalicza się batochromy ($-NH_2$, $-NR_2$, $-OH$, $-OR$) przesuwające maksimum absorpcji w stronę fal dłuższych oraz hipsochromy (CH_3COO- , C_6H_5CO-) przesuwające maksimum absorpcji w stronę fal krótszych.

Na skutek dysocjacji wskaźnika kwasowo-zasadowego, jakim jest błękit bromotymolowy, w zależności od pH roztworu możemy spotkać formę kwasową lub zasadową, bądź też obie formy równocześnie. Na ogół widma absorpcyjne formy kwasowej i zasadowej są różne.

Dla $pH = 1$ wskaźnik, którego całkowite stężenie wynosi c_0 występować będzie w formie kwasowej i absorbancja tego roztworu będzie równa

$$(pH = 1) \quad A_1 = \varepsilon_k c_0 l \quad (15)$$

gdzie ε_k jest molowym współczynnikiem ekstynkcji formy kwasowej (HIn).

Dla $pH = 13$ wskaźnik występuje w formie zasadowej i absorbancję roztworu można zapisać jako

$$(pH = 13) \quad A_{13} = \varepsilon_z c_0 l \quad (16)$$

gdzie ε_z jest molowym współczynnikiem ekstynkcji formy zasadowej (In^-).

W roztworze o pośrednich wartościach pH ($pH = x$) współistnieć będą obie formy i absorbancję wyrazimy jako

$$(pH = x) \quad A_x = \varepsilon_k c_k l + \varepsilon_z c_z l \quad (17)$$

gdzie c_k jest stężeniem formy kwasowej, a c_z – stężeniem formy zasadowej. Suma tych stężeń jest równa stężeniu całkowitemu:

$$c_0 = c_k + c_z \quad (18)$$

Na podstawie podanego wyżej układu czterech równań (15 – 18) można wyznaczyć stosunek c_z / c_k , który dany jest wzorem

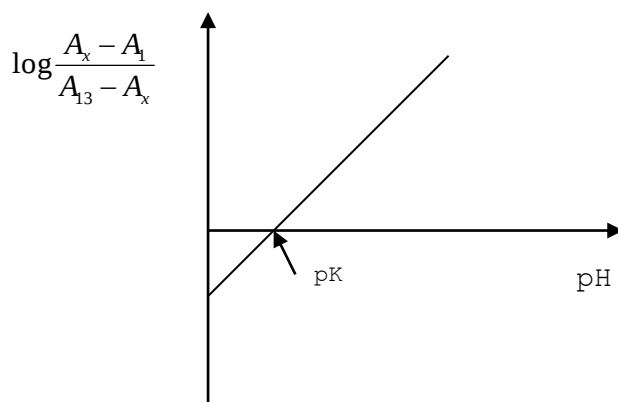
$$\frac{c_z}{c_k} = \frac{A_x - A_l}{A_{13} - A_x}$$

(19)

Widma absorpcyjne błękitu bromotymolowego zarejestrowane dla roztworów o różnych wartościach pH przecinają się w jednym punkcie, zwanym **punktem izoabsorpcyjnym**. Punkt izoabsorpcyjny jest charakterystyczny dla układu zawierającego dwie formy o różnych chromoforach, przy czym formy te mogą przechodzić jedna w drugą, zaś ich sumaryczna ilość pozostaje stała.

Biorąc pod uwagę równania (5) i (19) możemy stwierdzić, że wykres zależności $\lg \frac{A_x - A_l}{A_{13} - A_x}$ od pH roztworu powinien być linią prostą o nachyleniu jednostkowym, a punkt przecięcia wykresu z osią pH odpowiada wartości pK :

$$\lg \frac{A_x - A_l}{A_{13} - A_x} = -pK + pH \quad (20)$$



Rys. 2. Sposób wyznaczania pK wskaźnika na podstawie pomiarów absorbancji.

Aparatura

Spektrofotometr do pomiaru absorbancji w zakresie widzialnym, szkło laboratoryjne

Odczynniki

0.1% błękit bromotymolowy w 20% etanolu, 0.1 M Na_2HPO_4 , 0.1 M KH_2PO_4 , 1 M HCl , 1 M NaOH .

Wykonanie ćwiczenia

1. Przygotowanie roztworów błękitu bromotymolowego.

Roztwór (1): pH=1. Odpipetować 1 cm³ roztworu błękitu bromotymolowego do kolbki miarowej na 25 cm³. Następnie dodać kilka cm³ wody destylowanej, potem 2,5 cm³ 1 M HCl i dopełnić wodą destylowaną do kreski miarowej. Wymieszać roztwór i napełnić nim kuwetę, po uprzednim jej przemyciu tym roztworem.

Roztwór (2): pH = 6.9. Odpipetować 1 cm³ roztworu wskaźnika do kolbki miarowej na 25 cm³. Dodać po 5 cm³ 0.1 M roztworów NaHPO_4 i KH_2PO_4 . Dopełnić wodą destylowaną do kreski miarowej.

Roztwór (3): pH = 13. Do 1 cm³ roztworu wskaźnika w 25 cm³ kolbce miarowej dodać 2,5 cm³ 1M NaOH . Rozcieńczyć wodą destylowaną do kreski miarowej.

Roztwory 4 – 10 o różnych pH. Do kolb miarowych o pojemności 25 cm³ dodać po 1 cm³ roztworu wskaźnika i odpowiednie objętości 0.1 M roztworów KH_2PO_4 i Na_2HPO_4 (według tabeli podanej poniżej). Uzupełnić wodą destylowaną do kreski miarowej.

Nr roztworu	Objętość wskaźnika [cm ³]	Objętość KH_2PO_4 [cm ³]	Objętość Na_2HPO_4 [cm ³]	pH
4	1,0	5,0	0,0	4,5
5	1,0	5,0	1,0	6,2
6	1,0	10,0	5,0	?
7	1,0	5,0	10,0	?
8	1,0	1,0	5,0	?
9	1,0	1,0	10,0	?
10	1,0	0	5,0	9,1

2. Pomiar widm absorpcyjnych roztworów błękitu bromotymolowego o wartościach pH równych 1, 6,9 i 13 (roztwory 1 – 3).

Używany spektrofotometr jest przyrządem jednowiązkowym toteż pomiar absorbancji przy określonej długości fali rozpoczynamy od wstawienia do uchwytu na próbki odnośnika, którym jest kuweta wypełniona wodą destylowaną. Naciskamy przycisk „ZERO” i na ekranie powinna się pojawić wartość absorbancji zero. W uchwycie umieszczamy następnie kuwetę wypełnioną badanym roztworem i odczytujemy wartość absorbancji. Pomiar absorbancji przy innej długości fali wymaga ponownego ustawienia zera dla odnośnika.

Cztery kuwety o grubości warstwy 1 cm napełnić kolejno wodą destylowaną i roztworami 1, 2 i 3. Włączyć spektrofotometr. Nastawić kursorem długość fali 330 nm. W uchwycie na próbkę umieścić kuwetę z wodą destylowaną. Nacisnąć przycisk „ZERO”. W uchwycie umieszczać kolejno kuwety z roztworami 1 – 3 i odczytywać wartości absorbancji. Nastawić długość fali na 350 nm. Ponownie wstawić odnośnik, nacisnąć przycisk ZERO, a następnie dokonać pomiaru absorbancji roztworów. Zmieniać długość fali każdorazowo o 20 nm. Pomiar wykonujemy do 710 nm.

Wyniki pomiarów zapisywać w tabeli:

Długość fali λ [nm]	Absorbancja roztworu 1	Absorbancja roztworu 2	Absorbancja roztworu 3
330			
350			
370			
...			

3. Narysować wykres przedstawiający zależność absorbancji od długości fali dla trzech badanych roztworów (roztwory 1, 2, 3). Odczytać wartość długości fali, λ_{izoabs} , przy której występuje punkt izoabsorpcyjny.
4. Wybrać długość fali, λ_{max} , dla której obserwuje się maksymalną różnicę pomiędzy

absorbancją formy kwasowej (roztwór o pH = 1) i zasadowej (roztwór o pH = 13).

5. Przy długości fali $\lambda_{\max}$ dokonać pomiaru absorbancji światła przez roztwory (1 - 10) o różnych wartościach pH.

Opracowanie wyników

1. Obliczyć pH roztworów 6 - 9. Wartości pH roztworów buforowych obliczamy korzystając z wyrażenia

$$pH = pK_2 - \log \frac{[\text{kwas}]}{[\text{zasada}]}$$

(21)

W przypadku roztworu składającego się z NaH_2PO_4 i K_2HPO_4 anion H_2PO_4^- pełni funkcję kwasu, a sprzężoną z nim zasadą jest anion HPO_4^{2-} . Wartość drugiej stałej dysocjacji kwasu H_3PO_4 , potrzebna do obliczeń wynosi $pK_2 = 6,9$. Stosunek stężeń możemy zastąpić stosunkiem objętości dodawanych soli.

2. Sporządzić wykres zależności absorbancji przy ustalonej długości fali ($\lambda_{\max}$) od pH roztworu.

3. Obliczyć dla każdego roztworu wartość wyrażenia $\frac{A_x - A_1}{A_{13} - A_x}$ oraz $\log \frac{A_x - A_1}{A_{13} - A_x}$.

4. Wyniki obliczeń zebrać w tabeli:

Nr roztworu	pH	$\frac{A_x - A_1}{A_{13} - A_x}$	$\log \frac{A_x - A_1}{A_{13} - A_x}$

6. Sporządzić wykres zależności $\log \frac{A_x - A_1}{A_{13} - A_x}$ od pH roztworu i odczytać wartość pK wskaźnika.

Dyskusja wyników

1. Przedstawić badany układ. Narysować wzór strukturalny błękitu bromotymolowego i zapisać reakcję dysocjacji.
2. Opisać jak zmienia się zabarwienie roztworu w zależności od pH.
3. Skomentować fakt pojawienia się punktu izozabsorpcyjnego na widmach wskaźnika, rejestrowanych dla roztworów o różnych wartościach pH.
4. Opisać sposób oznaczania stosunku stężeń formy zasadowej i kwasowej metodą pomiaru absorbancji.
5. Na podstawie zarejestrowanych widm dla roztworów o pH 1, 6,9 i 13 oraz wykresu zależności absorbancji przy ustalonej długości fali ($\lambda_{\max}$) od pH roztworu przedyskutować mechanizm działania wskaźnika kwasowo – zasadowego.
6. Uzasadnić, że z zależności $\log \frac{A_x - A_1}{A_{13} - A_x}$ od pH roztworu można wyznaczyć stałą dysocjacji wskaźnika.
7. Skomentować wartość stałej dysocjacji błękitu bromotymolowego, porównać ją z wartościami stałych dysocjacji innych słabych i mocnych kwasów.

Literatura

1. Atkins P. W.: *Podstawy chemii fizycznej*, PWN, Warszawa 1999, s. 217 – 224, 438 – 440, 479 – 486, 519 – 524, 548 – 553, 591 – 593.
2. Atkins P. W.: *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 2001, s. 226 – 230, 515 - 526
3. Pigoń K., Ruziewicz Z.: *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1980, s. 662 - 671, 722 - 733.
4. Brdička R.: *Podstawy chemii fizycznej*, PWN, Warszawa 1970, s. 636 - 642, 649 - 654, 664 -669.