

Wyznaczanie stałej dysocjacji p-nitrofenolu metodą spektrofotometrii absorpcyjnej

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

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

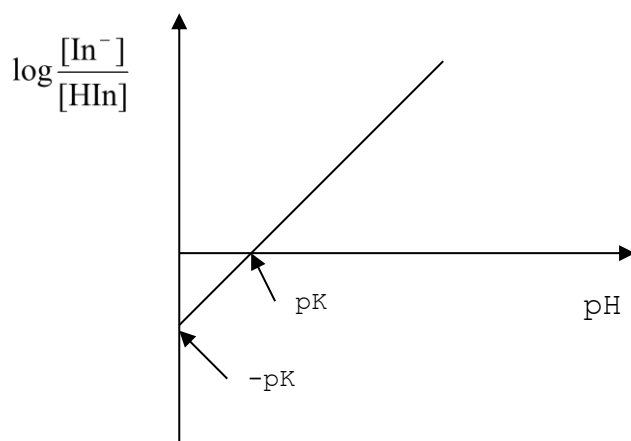
to

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

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 zawieszin. 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

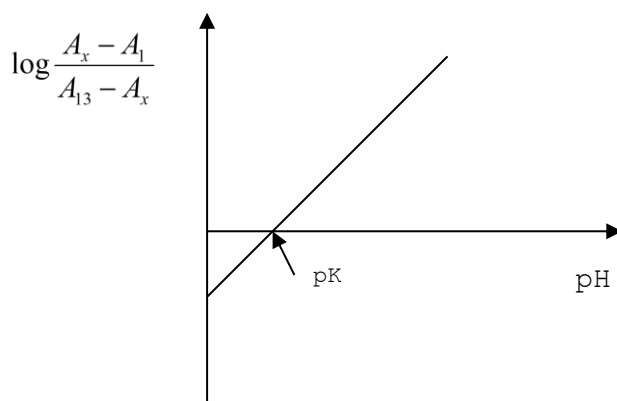
$$\frac{c_z}{c_k} = \frac{A_x - A_1}{A_{13} - A_x} \quad (19)$$

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 $\lg \frac{A_x - A_1}{A_{13} - A_x}$ od pH roztworu powinien być linią prostą o nachyleniu jednostkowym, a punkt przecięcia wykresu z osią pH odpowiada wartości pK :

$$\lg \frac{A_x - A_1}{A_{13} - A_x} = -pK + pH \quad (20)$$



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

Aparatura

Spektrofotometr do pomiaru absorbancji w zakresie widzialnym, szkło laboratoryjne

Odczynniki

- ❖ roztwór p-nitrofenolu w 0,01 molowym NaOH (stężenie $5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³)
- ❖ roztwór p-nitrofenolu w wodzie (stężenie $5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³)
- ❖ roztwory buforowe o $pH = 6; 6,5; 7; 7,5$ i 8

❖ roztwór NaOH o stężeniu 0,01 mol/dm³

Wykonanie ćwiczenia

1. Sprawdzenie prawa Lamberta-Beera

Należy sprawdzić, czy istnieje prostoliniowa zależność pomiędzy absorbancją a stężeniem jonu fenolanowego w badanym zakresie stężeń.

W tym celu należy:

a) Przygotować serię roztworów p-nitrofenolu w 0,01 molowym NaOH:

do kolbek o pojemności 25 cm³ odmierzyć za pomocą biurety odpowiednie objętości 5·10⁻⁴ mol/dm³ roztworu p-nitrofenolu w 0,01 molowym NaOH i dopełnić do kreski 0,01 molowym NaOH, tak aby uzyskać roztwory o stężeniach podanych w poniższej tabeli:

Tabela 1.

Lp	Stężenie jonu fenolanowego $C[A^-] \cdot 10^{-4} \text{ [mol/dm}^3\text{]}$	Absorbancja $A [-]$
1	0,5	
2	1,0	
3	1,5	
4	2,0	
5	2,5	
6	3,0	
7	3,5	
8	4,0	
9	4,5	
10	5,0	

b) Zmierzyć ekstynkcję przygotowanych roztworów przy długości fali $\lambda = 455 \text{ nm}$, stosując jako roztwór porównawczy wodę destylowaną.

c) Wyniki zapisać w Tabeli 1.

2. Wyznaczenie stałej dysocjacji p-nitrofenolu

a) Przygotować roztwory p-nitrofenolu w buforach

- ❖ do każdej z pięciu erlenmajerek wlać 10 cm³ jednego z buforów o pH = 6; 6,5; 7; 7,5 i 8. Do szóstej erlenmajerki wlać 10 cm³ 0,01 molowego NaOH. Następnie do każdej z kolbek wlać 1 cm³ wodnego roztworu p-nitrofenolu o stężeniu 5·10⁻³ mol/dm³.

b) Zmierzyć absorbancję każdego z roztworów przy długości fali $\lambda = 455\text{nm}$, stosując jako roztwór porównawczy wodę destylowaną.

c) Wyniki zapisać w Tabeli 2.

Tabela 2.

Lp.	pH [-]	Absorbancja A [-]	$[\text{H}^+] \cdot 10^{-6}$ [mol/dm ³]	α [-]	$(1 - \alpha)/\alpha$ [-]
	6,0				
	6,5				
	7,0				
	7,5				
	8				
A ₀					

Opracowanie wyników:

1. Sporządzić wykres zależności absorbancji (A) od stężenia jonów fenolanowych w roztworze (C[A-]) w oparciu o dane zawarte w Tabeli 1. Zinterpretować otrzymaną zależność (określić, czy spełnia ona prawo Lamberta Beera).
2. Korzystając z równania:

$$\alpha = \frac{A}{A_0}$$

obliczyć stopnie dysocjacji α dla każdego z pięciu zbuforowanych roztworów p-nitrofenolu. Wyniki zamieścić w Tabeli 2.

3. Dla każdego z roztworów obliczyć wartości wyrażenia $(1 - \alpha)/\alpha$. Wyniki zamieścić

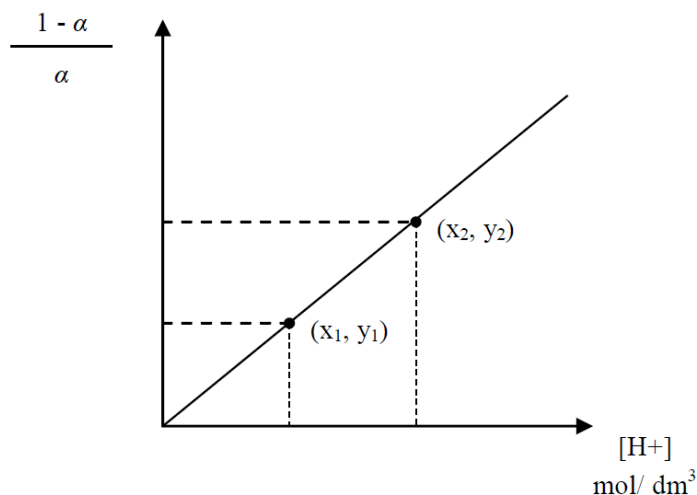
w Tabeli 2.

4. Sporządzić wykres zależności stopnia dysocjacji p-nitrofenolu od stężenia jonów wodorowych $\alpha = f([H^+])$ i zinterpretować otrzymaną zależność.
5. Obliczyć stałą dysocjacji p-nitrofenolu korzystając z zależności:

$$\frac{1 - \alpha}{\alpha} = \frac{1}{K} [H^+]$$

W tym celu należy wykonać wykres zależności $(1 - \alpha)/\alpha$ od stężenia jonów wodorowych $[H^+]$. Zgodnie z powyższym równaniem zależność ta jest funkcją liniową, której współczynnik kierunkowy jest równy $1/K$. Stałą dysocjacji należy obliczyć więc ze wzoru:

$$\frac{1}{K} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$



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.